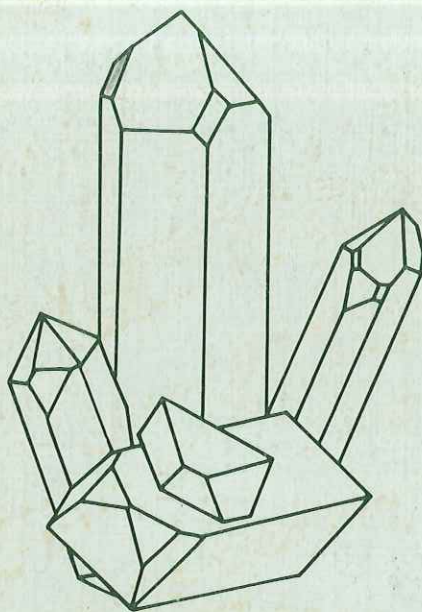


# **Thermométrie et barométrie géologiques**

Ouvrage collectif sous la direction de  
**M. Lagache**

VOLUME 1



**Société Française de Minéralogie  
et de Cristallographie**

Ouvrages publiés  
par  
la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie

Manipulations, exercices, problèmes corrigés.  
Volume 1, (1980), ed. V. Gabis. Épuisé

Les transformations de phases dans les solides minéraux  
2 Volumes, (1981), eds. V. Gabis et M. Lagache.

Les surfaces des solides minéraux.  
2 Volumes, (1982), eds. V. Gabis et M. Lagache.

Thermométrie et barométrie géologiques.  
2 Volumes, (1984), ed. M. Lagache.

Manipulations, exercices, problèmes corrigés.  
Volume 2, en préparation.

---

Société Française de Minéralogie et de Cristallographie  
Tour 16, 4 Place Jussieu, 75230 PARIS CEDEX 05.

**THERMOMÉTRIE ET BAROMÉTRIE  
GÉOLOGIQUES**

Ouvrage collectif sous la direction de

**Martine LAGACHE**

Volume 1

**SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE ET DE CRISTALLOGRAPHIE**

© - Société Française de Minéralogie et de Cristallographie  
Paris, 1984

I S B N - 2-903589-03-8

---

Société Française de Minéralogie et de Cristallographie  
Tour 16, Place Jussieu, 75230 PARIS CEDEX 05



# LISTE DES AUTEURS

- Dr. Michel ARNOLD, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, B.P. 20,  
54501 VANDOEUVRE LES NANCY.
- Prof. Philippe BERTRAND, Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Physique  
et Mécanique des Matériaux Terrestres, 4 Place Jussieu, 75230 PARIS CEDEX 05.
- Prof. Jean-Paul CARRON, Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Pétro-  
logie, Avenue Le Gorgeu, 29283 BREST.
- Dr. Philippe D'ARCO, Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Géologie, 46 rue  
d'Ulm, 75230 PARIS CEDEX 05.
- Prof. Jacques FABRIES, Museum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Miné-  
ralogie, 61 rue Buffon, 75005 PARIS.
- Prof. Bernard KUBLER, Université de Neuchâtel, Laboratoire de Minéralogie, Pétro-  
graphie et Géochimie, 11 rue Emile Argand, 2000 NEUCHÂTEL 7, SUISSE.
- Prof. René MAURY, Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Pétrologie,  
Avenue Le Gorgeu, 29283 BREST.
- Prof. Jean-Claude MERCIER, Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Physi-  
que et Mécanique des Matériaux Terrestres, 4 Place Jussieu, 75230 PARIS  
CEDEX 05.
- Prof. Arnaud PECHER, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, B.P. 20,  
54501 VANDOEUVRE LES NANCY.
- Prof. Jean-Claude TOURAY, Université d'Orléans, Laboratoire de Géochimie et Miné-  
ralogie, 45045 ORLEANS CEDEX.
- Prof. Alan B. THOMPSON, Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH Zentrum,  
8092 ZÜRICH, SUISSE.
- Dr. Simon SHEPPARD, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, B.P. 20,  
54501 VANDOEUVRE LES NANCY.
- Prof. Alain WEISBROD, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, B.P. 20,  
54501 VANDOEUVRE LES NANCY.
- Prof. Christian WILLAIME, Université de Rennes, Institut de Géologie, Campus Beau-  
lieu, 35042 RENNES CEDEX.

\*\*\*\*\*

\*\*\*

\*

## SOMMAIRE

### Volume I

- Chapitre 1 - La règle des phases en Pétrologie par A. WEISBROD.
- Chapitre 2 - Expression thermodynamique de l'équilibre chimico-minéralogique par A. WEISBROD.
- Chapitre 3 - Les transformations de phase à l'état solide, témoins de la cinétique de refroidissement des roches. Applications à l'exemple des feldspaths par C. WILLAIME.
- Chapitre 4 - Mineral polymorphism and one component system par A.B. THOMPSON.
- Chapitre 5 - Fe-Mg continuous crystalline solutions in garnet and cordierite and their use in geothermometry-barometry par A.B. THOMPSON.
- Chapitre 6 - Mineral reactions and mineral equilibria and their use in geothermometry, geobarometry and geohygrometry par A.B. THOMPSON.
- Chapitre 7 - Utilisation des échanges Fe-Mg en géothermométrie. Application aux roches mafiques et ultramafiques par J. FABRIES.
- Chapitre 8 - Thermomètre pyroxénique. Quelques méthodes basées sur des réactions de transfert par J.C. MERCIER.
- Chapitre 9 - Applications des méthodes géothermobarométriques aux paragénèses minérales des roches volcaniques par R.C. MAURY et P. D'ARCO.

### Volume II

- Chapitre 10 - Les équilibres entre minéraux et liquides silicatés. Influence de P, T, X, H<sub>2</sub>O, f O<sub>2</sub> par J.P. CARRON.
- Chapitre 11 - Isotopic geothermometry par S.M.F. SHEPPARD.
- Chapitre 12 - Utilisation des inclusions fluides en géothermobarométrie par A. WEISBROD.
- Chapitre 13 - Chronologie et ré-équilibrage des inclusions fluides : quelques limites à leur utilisation en microthermométrie par A. PECHER.
- Chapitre 14 - Les indicateurs des transformations physiques et chimiques dans la diagénèse. Température et calorimétrie par B. KUBLER.
- Chapitre 15 - Les inclusions fluides, témoins de la diagénèse et de l'anchimétamorphisme par J.C. TOURAY.
- Chapitre 16 - Applications géothermométriques des isotopes du soufre par M. ARNOLD.

\*\*\*\*\*

\*\*\*

\*

## AVANT-PROPOS

L'une des préoccupations essentielles en Sciences de la Terre est la reconstitution des conditions physiques (pression et température) ayant présidé à la genèse ou aux transformations des matériaux géologiques.

De nombreuses méthodes ont été décrites et ont été appliquées à des cas précis avec semble-t-il un certain succès mais leur généralisation ou leur transposition à des situations nouvelles ne peut se faire sans de grandes précautions.

La Société Française de Minéralogie et de Cristallographie a donc jugé utile d'organiser une école d'hiver en 1983, pour traiter en détail des problèmes de thermométrie et de barométrie géologiques. Les cours donnés à cette occasion ont été rédigés par leurs auteurs pour être rassemblés dans cet ouvrage de synthèse. Son but est de rappeler les bases thermodynamiques indispensables, de présenter les différentes méthodes existantes, de discuter leur validité et leurs limites d'application, d'offrir des exemples concrets sous forme d'études de cas et d'exercices pratiques. Il aborde aussi bien les problèmes liés aux roches éruptives et métamorphiques que sédimentaires.

Tel qu'il a été conçu, cet ouvrage s'adresse aux chercheurs désireux d'aborder les problèmes de thermométrie et barométrie géologiques ou d'élargir le champ de leur connaissance. Il sera également une aide précieuse pour les enseignants intéressés par un document de synthèse.

Il nous est très agréable de remercier ici tous ceux  
qui ont contribué à la rédaction de ces deux volumes :  
M. Arnold, P. Bertrand, J.P. Carron, P. d'Arco, J. Fabries,  
B. Kubier, R. Maury, J.C. Mercier, A. Pecher, J.C. Touray,  
A.B. Thompson, S. Sheppard, A. Weisbrod et C. Willaime. Nos  
remerciements vont aussi à tous ceux qui ont participé à la réa-  
lisation technique du manuscrit et au personnel de l'imprimerie  
de l'U.E.R. "Sciences Fondamentales et Appliquées" de  
l'Université d'ORLEANS.

V. Gabis et M. Lagache  
Responsables des écoles d'Aussois  
de la Société française de  
Minéralogie et de Cristallographie

## CHAPITRE I

# LA RÈGLE DES PHASES EN PÉTROLOGIE

Alain WEISBROD

# LA REGLE DES PHASES EN PETROLOGIE

Alain Weisbrod

## I - INTRODUCTION

Chacun sait qu'un grand nombre -sinon la totalité- de propriétés de la matière varie en fonction de nombreux paramètres, et en particulier en fonction de la température et de la pression. A dire vrai, c'est la mise en évidence de corrélations entre les variations de certaines de ces propriétés (volume spécifique d'un gaz parfait, du mercure, etc.) et l'intensité semi-quantitative - voire qualitative - de "sensations froid-chaud" qui a conduit à concevoir et définir les échelles quantitatives de température.

Par exemple, on sait que, à pression constante  $P_0$ , le volume molaire  $V$  d'un gaz parfait dépend de la température  $T$  selon :

$$V = kT, \quad \text{avec } k = \text{constante} = R/P_0,$$

( $R$  est la constante des gaz parfaits).

On déduit de cette relation la valeur du volume molaire du gaz à chaque température, pour peu que l'on connaisse la valeur de  $k$  (donc de la pression  $P$ ). Mais inversement, la mesure physique expérimentale du volume  $V$ , à une température donnée, mais inconnue, permet (toujours à condition de connaître  $P$ , donc  $k$ ) de déterminer cette température :

$$T = V/k$$

Plus généralement, considérons une propriété  $J$  quelconque (grandeur variable mesurable). Pour simplifier, on supposera que cette propriété ne dépend que de la température :

$$J = f(T).$$

Supposons maintenant que le matériau qui possède la propriété  $J$  subit une évolution dont seul le résultat final nous est accessible. A un stade déterminé de cette évolution, caractérisé par la température  $T_s$ , la propriété  $J$  vaut  $J_s$ . Nous allons admettre que, pour une raison qu'il ne nous appartient pas de dis-

cuter, le matériau est alors "figé", la propriété J cesse de varier, "fossilisant" ainsi la valeur de Js jusqu'à la fin de l'évolution. La mesure ultérieure Js de J nous permet alors de déterminer la température Ts du stade correspondant de cette évolution.

Pensons maintenant à "matériau" en termes de minéral ou roche, à "évolution" en termes de métamorphisme (par exemple), à "propriété" en termes de propriété cristallographique ou propriétés de l'équilibre chimico-minéralogique : nous venons de "faire" de la géothermométrie.

Nous avons supposé que J ne dépendait que de la température : à une valeur Js mesurée de J, correspond une valeur Ts -et une seule- déterminée de T. En pratique, ceci est rarement réalisé. Revenons au cas du volume molaire du gaz parfait, cité plus haut en exemple. On sait que V dépend non seulement de T, mais aussi de P :

$$V = RT/P$$

Il est clair que l'utilisation de la valeur de V à des fins géothermométriques, alors qu'on ne connaît pas la pression, est une absurdité. Ceci est bien entendu tout à fait général, mais encore faut-il savoir quels sont tous les paramètres qui influencent la propriété J choisie. Or, ces paramètres ne sont pas toujours les mêmes, leur nombre n'est pas constant, selon les circonstances. La composition (teneur en anorthite) des feldspaths plagioclases a été parfois utilisée comme indicateur de température. Il est effectivement des cas où, l'influence de la pression étant considérée comme négligeable, la composition des plagioclases ne dépend que de T. Mais la plupart du temps, cette composition dépend aussi d'autres facteurs, comme par exemple, la composition de la roche, la composition de la phase fluide, etc...

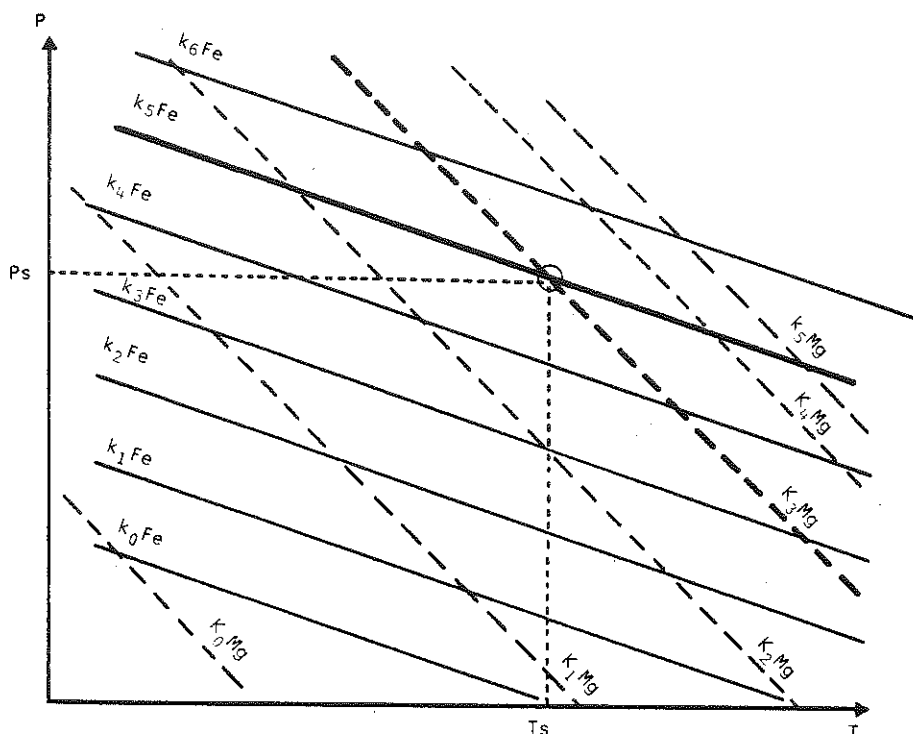
Compte-tenu de la complexité qui caractérise si souvent les objets géologiques, il apparaît que la détermination du nombre et de la nature des paramètres qui influencent les propriétés potentiellement utiles en géothermométrie est loin d'être évidente. Pour cette raison, il est impératif de respecter les conditions suivantes :

- Définir précisément, rigoureusement et le plus simplement possible, l'objet, le matériau, sur lequel on travaille.

- Définir "l'espace" dans lequel on travaille, c'est-à-dire l'ensemble des variables ("paramètres", "propriétés" ...) utiles qui conditionnent ou décrivent l'évolution de l'objet.

- Prendre en compte les contraintes de l'équilibre physicochimique et en déduire les relations entre variables, par exemple en utilisant la "règle des phases".

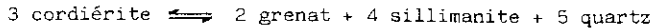
Tel est l'objet de ce chapitre. S'il était encore besoin de justifier son utilité, l'exemple qui suit, tiré d'un ouvrage assez récent de thermodynamique élémentaire pour géologues, devrait y suffire.



**Figure 1 :** Représentation graphique des conditions d'équilibre  $f(T, P) = kFe$  (courbes en trait continu) et  $g(T, P) = kMg$  (courbes en trait interrompu). La seule condition  $f(T, P) = k5Fe$  est vérifiée pour tous les couples  $(T, P)$  situés sur la courbe continue épaissie  $k5Fe$ . La seule condition  $g(T, P) = k4Mg$  est vérifiée pour tous les couples  $(T, P)$  situés sur la courbe discontinue épaissie  $k4Mg$ . L'ensemble de ces deux conditions (qui seul correspond à l'équilibre cordiérite + grenat + sillimanite + quartz, avec des compositions de grenat et de cordiérite telles que  $X_{Alm}^{Gr} / X_{Fe-Crd}^{Crd} = k5Fe$  et  $(1 - X_{Alm}^{Gr}) / (1 - X_{Fe-Crd}^{Crd}) = k4Mg$  n'est vérifié qu'à l'intersection de ces deux courbes, c'est-à-dire pour une seule température  $T_s$  et une seule pression  $P_s$ .

Dans le système chimique  $FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , l'assemblage minéralogique cordiérite + grenat + sillimanite + quartz est utilisé en géothermobarométrie. L'équilibre considéré par les auteurs est :





(On verra plus loin que cette écriture est impropre)

Toujours selon les auteurs, l'unique condition d'équilibre est :

$$X_{\text{Alm}}^{\text{Gr}} / X_{\text{Fe-Cord}}^{\text{Cord}} = f(T, P)$$

$X_{\text{Alm}}^{\text{Gr}}$  et  $X_{\text{Fe-Cord}}^{\text{Cord}}$  sont respectivement les fractions molaires du pôle pur ferrifère (almandin) dans le minéral grenat, et du pôle pur ferrifère (Fe-cordiérite) dans le minéral cordiérite.

Pour des compositions  $X_{\text{Alm}}^{\text{Gr}}$  et  $X_{\text{Fe-Cord}}^{\text{Cord}}$  données (mesurées, par exemple à la microsonde électronique) du grenat et de la cordiérite, on en tire :

$$f(T, P) = k, \text{ ou, ce qui revient au même :}$$

$$P = f(T)$$

Ce résultat est manifestement faux, comme on peut le prouver en utilisant -anticipant quelque peu sur la suite- la règle des phases :

$$v = c + 2 - \varphi$$

Ici,  $c = 4$  (FeO; MgO;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) et  $\varphi = 4$  (cordiérite, grenat, sillimanite, quartz), donc  $v = 2$ .

Les paramètres sont au nombre de 4 :  $T$ ,  $P$ ,  $X_{\text{Alm}}^{\text{Gr}}$  et  $X_{\text{Fe-Cord}}^{\text{Cord}}$  (rappelons que les deux autres variables  $X_{\text{Pyrope}}^{\text{Gr}}$  et  $X_{\text{Mg-Cord}}^{\text{Cord}}$  ne peuvent pas être des paramètres indépendants puisque dans le système chimique considéré, on a  $X_{\text{Pyrope}}^{\text{Gr}} = 1 - X_{\text{Alm}}^{\text{Gr}}$  et  $X_{\text{Mg-Cord}}^{\text{Cord}} = 1 - X_{\text{Fe-Cord}}^{\text{Cord}}$ ).

La valeur  $v = 2$  signifie que, parmi ces 4 paramètres, deux seulement peuvent prendre des valeurs arbitraires, les deux autres étant alors entièrement déterminés. Autrement dit, à des valeurs données (mesurées) de  $X_{\text{Alm}}^{\text{Gr}}$  et  $X_{\text{Fe-Cord}}^{\text{Cord}}$ , correspond une valeur (et une seule) de  $T$ , et une valeur (et une seule) de  $P$ , et non pas un choix de valeurs  $f(T, P) = 0$ .

L'erreur vient ici de ce qu'à l'unique condition d'équilibre écrite plus haut :

$$X_{\text{Alm}}^{\text{Gr}} / X_{\text{Fe-Cord}}^{\text{Cord}} = k_{\text{Fe}} = f(T, P),$$

on doit ajouter une seconde condition d'équilibre :

$$X_{\text{Pyrope}}^{\text{Gr}} / X_{\text{Mg-Cord}}^{\text{Cord}} = (1 - X_{\text{Alm}}^{\text{Gr}}) / (1 - X_{\text{Fe-Cord}}^{\text{Cord}}) = K_{\text{Mg}} = g(T, P).$$

Le résultat est traduit graphiquement sur la fig. 1.

## II - DEFINITION ET DESCRIPTION CHIMICO-MINERALOGIQUE DES SYSTEMES

### II-A- SYSTEMES, PHASES ET CONSTITUANTS

#### II-A-1- Généralités, définitions

Un système est une partie de l'objet géologique que l'on étudie, et que l'on a débarrassé de tout ce qui l'encombre pour ne retenir que les éléments strictement nécessaires à la définition et à la résolution du problème que l'on veut résoudre. C'est en somme un minéral ou une roche "idéalisés", réduits à leurs éléments chimiques et à leur(s) phase(s) constitutifs essentiels sans aucune implication d'ordre morphologique, structural, etc. On rappelle qu'une phase est une partie d'un système, homogène dans toutes ses propriétés scalaires à l'échelle macroscopique (composition chimique en particulier). En pratique, l'ensemble des cristaux d'une même espèce minérale constitue une phase. Un système est donc formé d'autant de phases qu'il contient d'espèces minérales, auxquelles il convient d'ajouter la (ou les) phase fluide.

Un système quelconque peut, à un stade quelconque de son évolution, être caractérisé par :

- sa composition chimique globale,
- la nature, la composition et les proportions des phases constitutives qui dépendent de la composition chimique, mais aussi de l'état du système.

Il est bien entendu facile de décrire la composition chimique d'un système par la liste et la proportion des éléments qui le composent. La plupart du temps, on préfère étudier des systèmes plus généraux dont la composition, tout en faisant l'objet de certaines restrictions, peut toutefois varier à l'intérieur d'un domaine plus ou moins large. Ces limitations peuvent porter sur :

- le nombre d'éléments chimiques définissant le système,
- le nombre et la nature des phases susceptibles d'apparaître, donc le nombre de combinaisons possibles entre les éléments chimiques retenus.

Un système étant alors ainsi défini, il est possible de décrire toutes ses compositions possibles et toutes les associations de phases possibles à partir d'un nombre fini d'entités chimiques, appelées constituants.

Un constituant peut être simplement un élément chimique ou, le plus souvent, une combinaison d'éléments chimiques. Un constituant peut correspondre à la composition d'une des phases possibles du système, mais ce n'est pas obligatoire.

Un constituant qui ne peut être décrit par une combinaison linéaire d'autres constituants du système, est dit constituant indépendant. Seule la liste des constituants indépendants d'un système présente de l'intérêt.

Le passage des éléments chimiques constitutifs d'un système à ses constituants indépendants ne présente guère de difficultés, mais doit toutefois être traité avec attention.

Ainsi, supposons que, dans le système Al-Si-O, on estime que les métaux natifs ne peuvent exister, non plus que la phase vapeur oxygène. Si  $n_{Al}$ ,  $n_S$  et  $n_O$  sont les nombres d'atomes de Al, Si et O, on a alors la relation obligatoire :

$$n_O = 1,5 n_{Al} + 2 n_S$$

Le système peut être décrit alors par les deux constituants indépendants  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$ .

Par contre, dans le système Fe-O même en supposant que le métal natif ne puisse apparaître, il n'existe pas de relation obligatoire entre  $n_O$  et  $n_{Fe}$ , puisque les phases possibles sont FeO,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ . Les constituants indépendants, au nombre de 2 sont donc Fe et O, ou FeO et  $O_2$ , ou FeO et  $Fe_2O_3$ . Les exemples ci-dessous sont démonstratifs et se passent de commentaires.

#### II-A-2- Exemples

**Système SiO** ; restriction aux seuls oxydes : Un seul constituant  $SiO_2$ , avec les phases possibles quartz  $\alpha$ , quartz  $\beta$ , tridymite, cristobalite, coesite, liquide, etc ...

**Système Al-Si-O** ; restriction aux seuls oxydes. Si l'on ne s'intéresse qu'aux polymorphes andalousite, sillimanite, disthène, la composition peut être décrite par le constituant unique  $Al_2SiO_5$ . Si l'on prend également en compte des phases telles que mullite  $Al_6Si_2O_{13}$ , corindon  $Al_2O_3$ , quartz  $SiO_2$ , on voit que l'on doit faire appel à deux constituants, par exemple  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$ .

**Système Na-Al-Si-O** ; restriction aux seuls oxydes. Remarquons tout d'abord que le système Al-Si-O est inclus dans ce système. Nous reviendrons plus bas sur ce problème. Si on ne s'intéresse qu'aux minéraux courants suivants, on constate que le système peut être décrit à partir de deux constituants ( $NaAlO_2$ ) et ( $SiO_2$ ) ou encore (Ne) et (Q) :

quartz	$SiO_2$	= 0 ( $NaAlO_2$ ) + ( $SiO_2$ ) = 0 (Ne) + (Q)
Albite	$NaAlSi_3O_8$	= ( $NaAlO_2$ ) + 3 ( $SiO_2$ ) = (Ne) + 2 (Q)
Jadéite	$NaAlSi_2O_6$	= ( $NaAlO_2$ ) + 2 ( $SiO_2$ ) = (Ne) + (Q)
Nepheline	$NaAlSiO_4$	= ( $NaAlO_2$ ) + ( $SiO_2$ ) = (Ne) + 0 (Q)

Le fait de passer de quatre éléments chimiques à deux constituants indépendants provient du fait que les rapports O/Na, O/Al, O/Si sont fixés, ainsi que le rapport Na/Al = 1.

Le système le plus général, incluant les silicates de sodium, peut être décrit à partir des trois constituants  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$  ou, si la phase  $\text{Na}_2\text{O}$  est laissée de côté,  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ .

Système  $\text{Mg-Si-O-H}$  ; en supposant que les seules phases susceptibles d'apparaître sont :

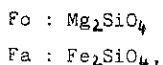
Périclase	$\text{MgO}$	
Brucite	$\text{Mg(OH)}_2$	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$
Forstérite	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	$2\text{MgO} + \text{SiO}_2$
Serpentine	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$6\text{MgO} + 4\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
Enstatite	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	$2\text{MgO} + 2\text{SiO}_2$
Anthophyllite	$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$7\text{MgO} + 8\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$3\text{MgO} + 4\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Quartz	$\text{SiO}_2$	
Eau	$\text{H}_2\text{O}$	

On voit que toutes ces phases peuvent être décrites à partir des trois constituants indépendants  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### II-A-3- Cas des mélanges

Quoique nous n'ayons pas encore abordé l'étude des propriétés des mélanges (au sens chimique du terme), leur description chimique ne pose pas de problèmes particuliers, comme le montrent les exemples ci-dessous.

Système  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  (olivine). Toutes les compositions de ce système sont décrites par les deux constituants indépendants :



qui sont aussi les "pôles purs" de la solution solide olivine.

En général, on décrit la composition des mélanges par la fraction molaire  $\text{Ni}$  ou  $\text{Xi}$  de chacun des constituants, ou pôles purs, ou espèces chimiques qui forment ce mélange. Ainsi, dans une olivine :

$$X_{\text{Fo}}^{\text{Ol}} = n_{\text{Fo}} / (n_{\text{Fo}} + n_{\text{Fa}}) = n_{\text{Mg}} / (n_{\text{Mg}} + n_{\text{Fe}})$$

Dans une phase fluide du système  $\text{C-O-H}$  (voir plus bas) :

$$X_{\text{CH}_4}^{\text{F}} = n_{\text{CH}_4} / (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{C}_2\text{H}_6} + \dots)$$

Dans une phase (mélange) donnée, on a bien entendu :

$$\sum_i X_i = 1$$

Système  $\text{Mg-Fe-Si-O-H}$  : on suppose que les seules phases susceptibles d'apparaître sont :

Périclase	$\text{MgO}$	Pyroxène	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Magnétite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Amphibole	$(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Hématite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Olivine	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	Quartz	$\text{SiO}_2$
Serpentine	$(\text{Mg}, \text{Fe})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Phase fluide	

Ce système ne diffère du système Mg-Si-O-H que par l'adjonction de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , et possède des phases pures (périclase, oxydes de fer, talc, quartz) des solutions solides (olivine, serpentine, pyroxène, amphibole et une solution (phase fluide)).

On constate facilement que toutes ces phases peuvent être décrites par combinaison linéaire des constituants indépendants suivants :

$\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou, plus astucieusement :

$\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$

Système C-O-H ; le nombre d'espèces chimiques susceptibles d'apparaître est très grand dans ce système fluide. Les plus importantes sont :

$\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , auxquelles on peut ajouter :

$\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Quel que soit ce nombre d'espèces, le système est décrit par 3 constituants indépendants, qui peuvent être :

C, O, H, ou

C,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , ou

$\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  ou les 3 plus importants :

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ .

#### II-A-4- Sous systèmes, systèmes dégénérés

Considérons un système comportant  $\phi$  phases possibles, et qui peut être entièrement décrit par  $c$  constituants indépendants.

Il peut arriver que plusieurs phases de ce système, en nombre  $\phi' < \phi$ , puissent être décrites par un nombre de constituants indépendants  $c' < c$ , avec la condition supplémentaire évidente  $c' < \phi'$ . Posons  $c - c' = n$ .

On dit alors que le système ( $c$ ,  $\phi$ ) possède un sous-système ou système dégénéré ( $c'$ ,  $\phi'$ ) d'ordre  $n$ .

Considérons par exemple, le système suivant :

$c = 2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ )

$\phi = 5$  (corindon, quartz, andalousite, sillimanite, disthène)

Il dégénère en le sous-système d'ordre 1 suivant ;

$c' = 1$  ( $\text{AlSiO}_5$ )

$\phi' = 3$  (andalousite, sillimanite, disthène)

On a les trois conditions :

$\phi' = 3 < \phi = 5$

$$c' = 1 < C = 2$$

$$c' = 1 < \phi' = 3$$

Donnons encore un exemple :

$$c = 4 (\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O})$$

$$\phi = 9 (\text{quartz, andalousite, sillimanite, disthène, kaolinite, pyrophyllite, muscovite, orthose, vapeur}).$$

On reconnaît un système dégénéré d'ordre 1 :

$$c' = 3 (\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O})$$

$$\phi' = 7 (\text{quartz, andalousite, sillimanite, disthène, kaolinite, pyrophyllite, vapeur}),$$

et un système dégénéré d'ordre 3 :

$$c'' = 1 (\text{Al}_2\text{SiO}_5)$$

$$\phi'' = 3 (\text{andalousite, sillimanite, disthène}).$$

On peut montrer de même que le système Mg-Si-O-H, défini un peu plus haut possède un certain nombre de sous-systèmes :

. système initial	$\left\{ \begin{array}{l} c = 3 (\text{MgO, SiO}_2, \text{H}_2\text{O}) \\ \phi = 9 \end{array} \right.$
. sous-système a	$\left\{ \begin{array}{l} c = 2 (\text{MgO, H}_2\text{O}) \\ \phi = 3 (\text{périclase, brucite, vapeur}) \end{array} \right.$
. sous-système b	$\left\{ \begin{array}{l} c = 2 (\text{MgO, SiO}_2) \\ \phi = 4 (\text{périclase, forstérite, enstatite, quartz}) \end{array} \right.$
. sous-système c	$\left\{ \begin{array}{l} c' = 2 (\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2) \\ \phi' = 3 (\text{brucite, serpentine, talc}) \end{array} \right.$
. sous-système d	$\left\{ \begin{array}{l} c' = 2 (\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{-Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6) \\ \phi' = 3 (\text{talc, anthophyllite, enstatite}) \end{array} \right.$

Les deux derniers sous-systèmes ne sont pas aisés à déceler, si ce n'est graphiquement.

On remarquera aussi que si l'on prend en compte les polymorphes quartz, tridymite, cristobalite (pour ne retenir qu'eux), il existe un système dégénéré d'ordre 2 :

$$c'' = 1 (\text{SiO}_2)$$

$$\phi'' = 3$$

## II - A - 5 - Remarque importante

Un système décrit par deux constituants est souvent nommé système binaire. On parle de système ternaire lorsque trois constituants sont nécessaires à sa description, etc ...

En toute rigueur, le nombre de constituants indépendants d'un système quelconque est forcément égal au nombre d'éléments chimiques qui composent ce système. Toute restriction apportée à cette règle comporte obligatoirement un certain arbitraire et peut donc de n'être pas valable pour toutes les conditions auxquelles le système risque d'être soumis.

Par exemple considérons à nouveau le système Si-O. Nous avons vu que l'on peut le décrire par un seul constituant  $\text{SiO}_2$ , du moins pour l'ensemble des conditions géologiquement réalistes. Mais on sait qu'aux températures très élevées, il peut exister un composé covalent SiO. Dans ces conditions, il faut bien alors deux constituants pour décrire le système. De même, le système binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  est en réalité un système pseudo-binaire car, dans certaines conditions (peu réalistes, il est vrai), les composés SiO, Al métal, etc, peuvent exister, et nécessitent alors la prise en compte de 3 constituants indépendants.

Les solutions solides offrent des exemples classiques de systèmes pseudo-binaires parmi lesquels on peut citer les feldspaths alcalins (en présence d'un excès d'eau et à basse pression). En effet, ce système qui, pour l'essentiel, peut être considéré comme binaire, avec les deux constituants Or ( $\text{K AlSi}_3\text{O}_8$ ) et Ab ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), présente dans ces conditions, pour les compositions riches en potassium, une fusion incongruente, avec apparition de leucite  $(\text{K, Na})\text{AlSi}_2\text{O}_6$  et d'un liquide plus siliceux que le feldspath original. Le système doit alors être décrit par trois constituants, par exemple :  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  et  $\text{SiO}_2$ , et devient donc ternaire.

## II - B - REPRESENTATIONS GRAPHIQUES

Elles sont très connues, et on se contentera d'en résumer brièvement les principes.

### II - B - 1 - Système à deux constituants (binaires)

Soit  $C_1$  et  $C_2$  ces deux constituants. Toute phase du système peut être décrite par une combinaison linéaire de  $C_1$  et  $C_2$ .

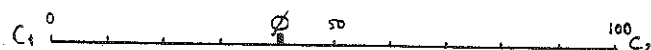
On porte alors  $C_1$  et  $C_2$  aux deux extrémités d'un segment de droite. Toutes les phases possibles sont alors représentées par des points, situés entre  $C_1$  et  $C_2$ , tels que, par exemple :

$$\phi = a C_1 + b C_2$$

En pratique, le segment de droite est gradué de 0 à 100, et la composition de  $\phi$  exprimée de telle sorte que  $a + b = 100$ . Ainsi, une composition de  $\phi = 3 C_1 + 2 C_2$  s'écrira :

$$\phi = 60 C_1 + 40 C_2,$$

Le point représentatif de  $\phi$  est donc situé à 40% de la longueur du segment  $C_1 C_2$ , à partir de  $C_1$



Exemple : système  $SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O$ , restreint aux seules phases : quartz, albite, jadéite, néphéline.

On a déjà vu que ce système a deux constituants,

Q ( $SiO_2$ ) et Ne ( $Na Al SiO_4$ ), et

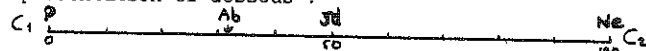
Quartz = 1 Q + 0 Ne = 100      Q + 0      Ne ( 0 % Ne)

Albite = 2 Q + 1 Ne = 66,6      Q + 33,3      Ne ( 33,3 % Ne)

Jadéite = 1 Q + 1 Ne = 50      Q + 50      Ne ( 50 % Ne)

Néphéline = 0 Q + 1 Ne = 0      Q + 100      Ne ( 100 % Ne)

D'où la représentation ci-dessous :



Il faut prendre garde au fait que, si les compositions des phases sont exprimées en moles, cette représentation n'est pas transitive. En d'autres termes, si l'on a bien :

1 jadéite = 1 quartz + 1 néphéline et

1 albite = 2 quartz + 1 néphéline,

on constate que la relation :

1 jadéite + 1 quartz = 1 albite, pourtant parfaitement correcte, n'est pas respectée sur le diagramme (l'albite n'est pas au milieu du segment quartz-jadéite).

Malgré cet inconvénient, on préfère utiliser les composition en moles, plutôt qu'en masses qui, elles, donnent lieu à une représentation transitive.

## II - B - 2 - Systèmes à trois constituants (ternaires)

On les représente par des triangles équilatéraux. Nous n'insisterons pas sur la localisation des phases qui est connue de tous (triangles A'KF, ACF, Q-Or-Ab, par exemple).

On voit sur les exemples ci-après que les sous-systèmes à deux constituants (double trait) et à un constituant (étoiles) apparaissent immédiatement.



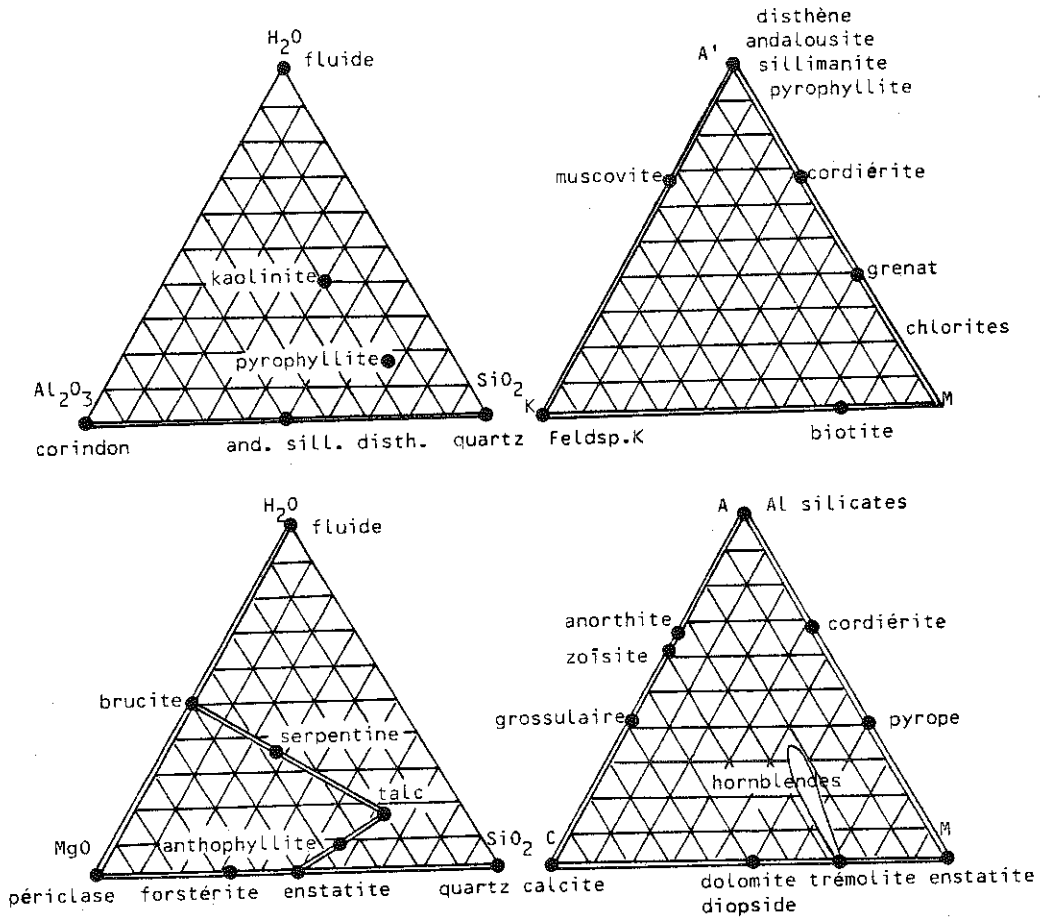


Fig. 2 - Position de quelques minéraux importants dans diverses représentations triangulaires.

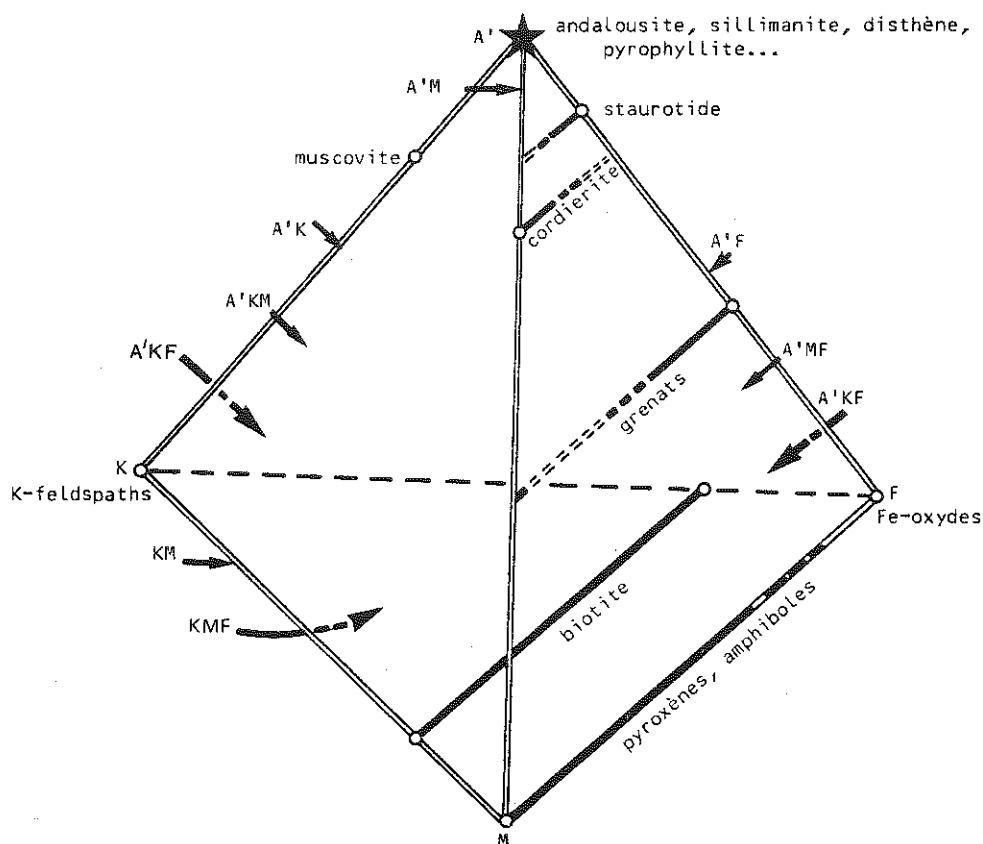
II - B - 3 - Systèmes à 4 constituants

Fig. 3 - Position des principaux minéraux dans le tétraèdre A'KMF  
( $H_2O$  en excès)

On se contentera de donner l'exemple du système A'KMF, bien représentatif des roches pélitiques pauvres en calcium. L'étoile en A' représente le système dégénéré  $Al_2SiO_5$ . Les droites renforcées représentent les solutions solides binaires (dont chacune correspond donc à un système dégénéré). Les doubles traits représentent d'autres sous-systèmes binaires. Enfin, chaque face du tétraèdre correspond à un sous-système ternaire.

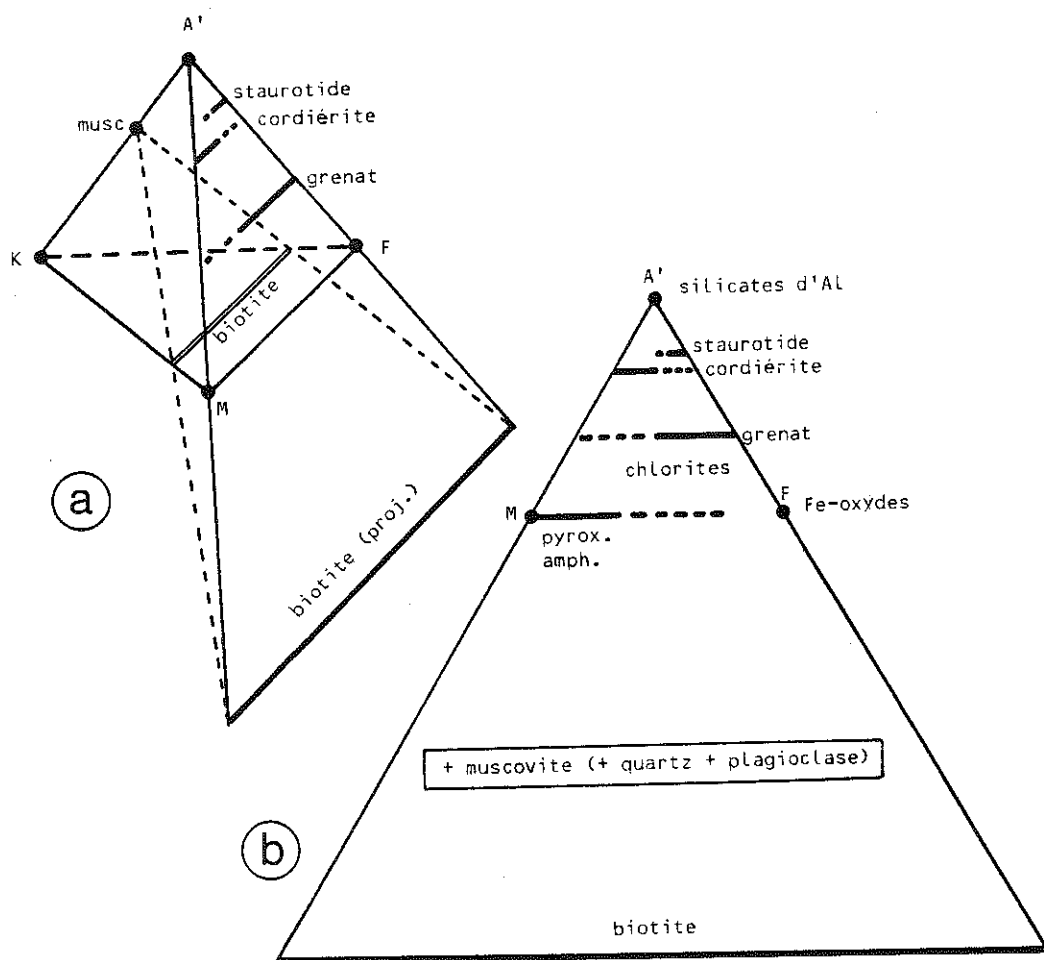


Fig. 4 - a : Principe de la projection de Thompson, à partir du pôle muscovite.

b : Position des principaux minéraux sur la projection de Thompson. Tous les minéraux et associations figurant sur cette projection coexistent avec la muscovite (+ quartz + plagioclase).

Il faut noter que, à partir des systèmes à quatre constituants, et sauf cas particuliers, la représentation graphique devient peu parlante et présente donc un intérêt limité. Pour pallier cet inconvénient, on peut, dans certaines

circonstances, faire appel à des projections astucieuses de tétraèdres ce qui revient à prendre en compte un constituant caractéristique (qui devient alors constituant en excès) en moins. La plus connue de ces projections est sans doute celle due à THOMPSON (1957), qui projette le tétraèdre A'KMF sur le plan A'MF à partir du pôle muscovite (ou du pôle feldspath K).

## II - B - 4 - Remarques

Outre le fait qu'elles sont très "parlantes", les représentations graphiques de la composition chimico-minéralogique des systèmes présentent deux intérêts majeurs :

- a) l'existence de sous-systèmes (et leur nature) s'y décèle immédiatement :
  - lorsque plusieurs minéraux sont représentés par le même point, ils forment un sous-système à un constituant,
  - lorsque trois minéraux au moins sont représentés par des points situés sur une même droite (ce qui inclus les solutions solides), ils forment un sous-système binaire,
  - lorsque quatre minéraux au moins sont représentés par des points situés sur un même plan, ils forment un sous-système ternaire, etc ...

b) ces diagrammes sont souvent très utiles lors de la phase d'écriture des réactions et pour la représentation des paragenèses minérales.

## III - DESCRIPTION "PHYSIQUE" DES SYSTEMES

### III - A - PARAMETRES D'ETAT

Un système chimico-minéralogique est susceptible d'évoluer sous l'action de certains paramètres ou variables. D'autres paramètres de ce système vont nous servir à constater, et même à mesurer cette évolution. En d'autres termes, qu'elles soient cause ou effet, ces variables définissent, par les valeurs qu'elles prennent l'état du système : aussi les appelle-t-on paramètres d'état.

Le nombre des paramètres d'état d'un système donné est très grand, mais seul un nombre restreint d'entre eux présente un intérêt en géothermobarométrie. On les appelle paramètres fondamentaux, et ce sont :

la température T et la pression P

Outre ces variables "physiques" fondamentales, il faut aussi considérer comme essentielles :

- les variables de composition ( $X_i^{\phi}$ ) des phases - mélanges du système : autant de  $X_i$  par phase qu'il y a de constituants - 1 dans la phase :  $\sum_i X_i^{\phi} = 1$
- l'extension du système, c'est-à-dire sa masse

### III - B - L'EQUILIBRE HETEROGENE

On appelle équilibre hétérogène, l'équilibre d'un système qui comporte plus d'une phase distincte.

Pour qu'un système polyphasé soit dans un état d'équilibre, les conditions suivantes doivent être remplies :

#### III - B - 1 - Homogénéité des températures.

Les températures de toutes les phases doivent être égales. Autrement dit, dans un tel système, on ne peut définir qu'une seule température T.

#### III - B - 2 - Homogénéité des pressions.

Les pressions s'exerçant sur toutes les phases doivent être égales. Cette condition est plus délicate à manier que la première pour les raisons suivantes :

- Les pressions s'exerçant sur les phases solides sont souvent "anisotropes" (contraintes).
- pour des raisons de perméabilité, la pression fluide peut être différente de la pression solide. Toutefois, et à moins que cette différence soit faible, un tel état ne saurait persister très longtemps.
- Enfin, cette condition est strictement fautive lorsque des phases de très petite taille participent à l'équilibre (contribution des énergies de surface).

Toutefois, et sauf exceptions dont certaines ne sont pas négligeables, on suppose le plus souvent que, dans l'équilibre hétérogène, on ne peut définir qu'une seule pression P.

#### III - B - 3 - "Homogénéité" des compositions.

Par définition même, toute phase, en particulier lorsqu'elle participe à un équilibre, doit avoir une composition homogène (équilibre homogène). En pratique, cette condition n'est pas toujours respectée, comme l'attestent par exemple les cristaux zonés.

Lorsque plusieurs phases distinctes possèdent en commun un ou plusieurs constituants, le partage de chacun de ces constituants entre les phases ne se fait pas de façon quelconque, mais obéit à une loi bien connue.

Considérons le constituant  $i$  présent dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . A température et pression données, la condition d'équilibre, en ce qui concerne le constituant  $i$  et les deux phases, s'exprime à l'aide des potentiels chimiques :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Pour tout système, un peu plus complexe, la condition devient :

$$\sum n_i \mu_i = 0$$

Les  $n_i$  sont des coefficients stoechiométriques. On verra plus loin l'utilisation de cette condition ainsi que sa formulation explicite.

DANS TOUT CE QUI SUIVRA, ON SUPPOSERA QUE TOUTES LES CONDITIONS DE L'EQUILIBRE HETEROGENE SONT REMPLIES.

#### IV - LA REGLE DES PHASES

##### IV - A - NOTION DE VARIANCE

##### IV - A - 1 - Définition

Soit un système défini par ses constituants indépendants, le nombre et la nature de ses phases, et les paramètres d'états qui en gouvernent ou en traduisent l'évolution.

On appelle variance (ou nombre de degrés de liberté) d'un système, le nombre de paramètres que l'on peut faire varier simultanément de façon totalement arbitraire (dans certaines limites toutefois) sans modifier l'état du système et en particulier la nature et le nombre de ses phases constitutives.

**Système invariant,  $v = 0$ .** Toute modification ne serait-ce que d'un seul paramètre, change l'état du système. Autrement dit, le système ne peut exister dans cet état que pour une valeur bien précise de chacun des paramètres.

**Système univariant,  $v = 1$ .** Il est possible de modifier arbitrairement un seul paramètre sans changer l'état du système. La valeur des autres paramètres se trouve alors automatiquement fixée.

En d'autres termes, si l'on appelle  $x_1, x_2 \dots x_i$  les paramètres d'état, un système univariant est caractérisé par des relations entre ces paramètres, du type :

$$x_2 = f_2(x_1)$$

$$x_3 = f_3(x_1)$$

.....

$$x_i = f_i(x_1)$$

**Système bivariant,  $v = 2$ .** Il est possible de modifier arbitrairement deux paramètres sans changer l'état du système. La valeur des autres paramètres se trouve alors automatiquement fixée :

$$x_3 = f_3(x_1, x_2)$$

$$x_4 = f_4(x_1, x_2)$$

.....

$$x_i = f_i(x_1, x_2)$$

**Système de variance  $v$ .** Il est possible de modifier arbitrairement  $v$  paramètres d'état sans changer l'état du système, les autres paramètres étant alors automatiquement fixés par les relations du type :

$$x_{v+1} = f_{v+1}(x_1, x_2, \dots, x_v)$$

$$x_{v+2} = f_{v+2}(x_1, x_2, \dots, x_v)$$

$$\dots\dots\dots$$

$$x_{i>v} = f_{i>v}(x_1, x_2, \dots, x_v)$$

#### IV - A - 2 - Paramètres d'état et équations d'état.

Considérons un système dont l'état peut être décrit par  $p$  paramètres. Si, dans un certain état, la variance de ce système est égale à  $v$ , il est clair au vu de ce que l'on vient de dire, que les  $p$  paramètres d'état sont liés entre eux par  $(p-v)$  équations. Ainsi dans un système bivariant, il existe  $p-2$  équations liant les paramètres d'état. Il en existe  $p-1$  dans un système univariant et bien entendu  $p$  (c'est-à-dire autant d'équations que de paramètres) dans un système invariant. On en déduit cette autre définition de la variance d'un système :

On appelle variance  $v$  (ou nombre de degrés de liberté) d'un système, la différence entre le nombre  $p$  des paramètres d'état de ce système et le nombre  $r$  d'équations d'état liant entre eux les paramètres d'état.

$$v = p - r$$

Une mole de gaz parfait, de volume molaire  $V$ , obéit, on le sait à la loi  $PV = RT$ , qui n'est rien d'autre que l'équation d'état de ce gaz. Un tel système, décrit par ses 3 paramètres  $(T, P, V)$ , avec une équation  $(PV = RT)$  liant ces paramètres, est donc un système bivariant :

$$v = 3 - 1 = 2$$

Dans un diagramme  $(T, P, V)$ , ce système est représenté par une surface, d'équation (par exemple) :

$$V = RT/P$$

#### IV - A - 3 - Premier contact avec les diagrammes d'équilibre. Référentiels.

Afin de ne pas rendre l'exposé trop complexe, on se limitera ici à deux ou trois paramètres d'état, mais il est évident que le raisonnement reste valable quel que soit le nombre de paramètres.

Dans un système de variance  $v$ , l'ensemble des équations qui lie entre eux les paramètres d'état  $(x, y, z)$  donne lieu à représentation graphique dans le référentiel  $(x, y, z)$ . Ainsi les équations :

$$\left. \begin{array}{l} f(x, y, z) = 0 \\ f'(x, y, z) = 0 \\ f''(x, y, z) = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} x = x_0 \\ y = y_0 \\ z = z_0 \end{array} \right. \quad (\text{système invariant, } v = 0),$$

correspondent, dans le référentiel  $(x, y, z)$  à un point  $O$  de coordonnées  $(x_0, y_0, z_0)$  (fig. 5).

Figure 5 :

Référentiel  $(x, y, z)$ .

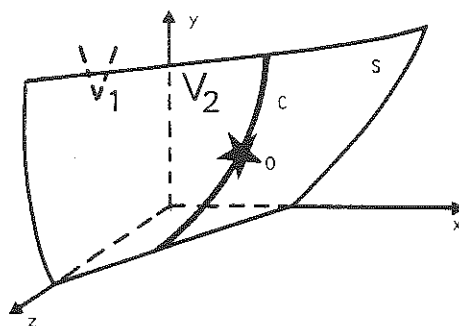
Un point invariant  $O$ .

$(x_0, y_0, z_0)$

Une courbe univariante  $C$ .

Une surface bivariante  $S$ .

Deux volumes trivariants  $V_1$  et  $V_2$ .



Les équations :

$$\begin{cases} f(x, y, z) = 0 \\ f'(x, y, z) = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} y = g(x) \\ z = g'(x) \end{cases} \quad (\text{système univariant, } v = 1),$$

correspondent dans le référentiel  $(x, y, z)$  à une courbe  $C$ .

L'équation :

$$f(x, y, z) = 0 \Rightarrow z = g(x, y) \quad (\text{système bivariant, } v = 2),$$

correspond dans le référentiel  $(x, y, z)$  à une surface  $S$ .

On voit donc que, d'une façon générale, la représentation, dans un référentiel complet (c'est-à-dire comportant comme axes de coordonnées tous les paramètres d'état à priori indépendants) est donnée par :

- des points pour les systèmes invariants
- des courbes pour les systèmes univariants
- des surfaces pour les systèmes bivariants.

Il faut prendre garde au fait que si l'on réduit volontairement le nombre de paramètres -par exemple pour faire une section  $(x, y)$  à  $z$  constant dans le référentiel complet  $(x, y, z)$ - une courbe univariante devient un point invariant, une surface bivariante devient une courbe univariante, etc ... (la variance est diminuée d'une unité). Autrement dit, chaque fois que l'on donne la variance d'un système il faut préciser à quel référentiel cette variance se rapporte (fig. 6).

#### IV - B - LA REGLE DES PHASES

##### IV - B - 1 - Introduction

La "règle des phases" bien connue des chimistes n'est en rien une règle. Elle est simplement une conséquence des principes de la thermodynamique. Son utilisation intensive par les pétrologistes a souvent conduit à des résultats incertains, voire à des résultats faux. En effet, elle ne saurait remplacer la vérifiable approche thermodynamique, pour la simple raison que son énoncé comporte une perte considérable d'information par rapport aux raisonnements et calculs de la thermodynamique.



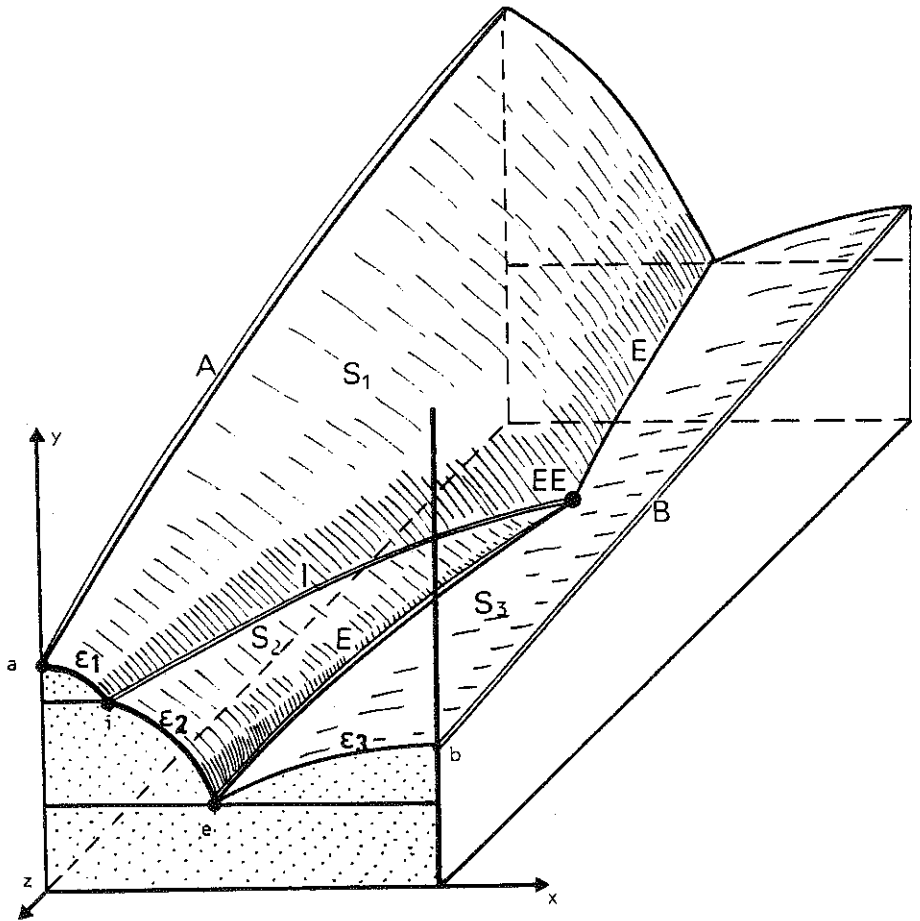


Figure 6 - Section  $(x, y)$  (référentiel partiel) à  $z$  constant du référentiel complet  $(x, y, z)$ . Sur cette section, on voit que les points invariants  $a, b, e, i$  correspondent respectivement aux courbes univariantes  $A, B, E, I$ . Les courbes univariantes  $E_1, E_2, E_3$ , correspondent respectivement aux surfaces bivariantes  $S_4, S_2, S_3$ .

Toutefois, il faut reconnaître que son emploi lors d'une première approche des problèmes s'avère souvent fort utile et permet un gain de temps appréciable. Elle permet en effet, de calculer rapidement la variance d'un système donné sans repasser à chaque fois par la détermination des contraintes qui pèsent sur ce système.

Considérons le système binaire  $H_2O-NaCl$ , représenté par une phase unique (solution aqueuse de  $NaCl$ ). Les paramètres d'état sont la température  $T$ , la pression  $P$ , et la composition de la solution exprimée par exemple par la fraction molaire  $X$  de  $NaCl$ . Un tel système a une variance égale à 3, car il est possible de modifier (dans certaines limites) indépendamment  $T$ ,  $P$ , et  $X$  sans modifier l'état du système.

Supposons maintenant que la solution aqueuse soit saturée, c'est-à-dire qu'elle soit à l'équilibre avec la phase supplémentaire halite. On sait alors qu'à  $T$  et  $P$  données, la concentration en  $NaCl$  de cette solution saturée est déterminée. Autrement dit, il existe une relation :

$$X = f(T, P),$$

et le système est maintenant bivariant :

$$v = 3 - 1 = 2$$

Ainsi, l'adjonction de la phase supplémentaire halite a fait passer la variance du système de 3 à 2. Nous allons maintenant généraliser et expliciter cette dépendance de la variance avec le nombre de phases des systèmes.

#### IV - B - 2 - Enoncé de la règle des phases

Considérons un système qui comporte  $C$  constituants indépendants et  $\varphi$  phases. Soit  $X_i^\alpha$  la fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase  $\alpha$ .

Les paramètres d'un tel système sont les paramètres de composition, c'est-à-dire tous les  $X_i^\alpha$  ( $C\varphi$  paramètres de composition) et les autres paramètres tels que la température, la pression, etc ... ( $p_e$  paramètres). Le nombre total de paramètres est donc :

$$p = p_e + C\varphi$$

Nous verrons plus loin que les conditions d'équilibres d'une tel système s'écrivent pour chaque constituant  $i$  par l'égalité des potentiels chimiques du constituant  $i$  dans toutes les phases  $\alpha$  :

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\alpha = \dots = \mu_i^\varphi, \text{ soit } (\varphi - 1) \text{ équations.}$$

Pour les  $C$  constituants, on aboutit donc à  $C(\varphi - 1)$  équations. Enfin, il est évident que, dans chaque phase, on doit avoir (condition de stoechiométrie) :

$$\sum_{i=1}^{i=C} x_i^{\alpha} = 1, \text{ soit, pour les } \varphi \text{ phases, } \varphi \text{ équations.}$$

On a donc en tout :

$$r = \varphi + C - (\varphi - 1) \text{ équations.}$$

La variance d'un tel système est donc :

$$v = p - r, \text{ soit}$$

$$v = C + p_e - \varphi$$

Remarquons que le raisonnement ci-dessus semble impliquer que tous les constituants soient présents dans toutes phases. En réalité, on montre facilement qu'il n'en est rien.

Supposons par exemple que le constituant  $j$  n'entre pas dans la constitution de la phase  $\beta$ . On a alors  $x_j^{\beta} = 0$ , le nombre de paramètres de composition est  $C\varphi - 1$ , et le nombre total de paramètres vaut :

$$p = p_e + C\varphi - 1$$

D'autre part, il existe une relation de moins liant les potentiels chimiques puisque  $\mu_j^{\beta}$  n'existe pas :

$$r = \varphi + C - (\varphi - 1) - 1$$

On retrouve bien la relation antérieure qui est donc tout à fait générale :

$$v = C + p_e - \varphi$$

$v$  est la variance,

$C$  est le nombre de constituants indépendants,

$p_e$  est le nombre de paramètres d'états indépendants, à l'exception des paramètres de compositions (en général, on prendra  $p_e = 2 = T \text{ et } P$ ),

$\varphi$  est le nombre de phases du système considéré.

#### IV - B - 3 - Calcul de la variance

La variance d'un système se calcule simplement à l'aide de la règle des phases, mais les principes suivants doivent impérativement être suivis :

a) le système doit être parfaitement défini par ses constituants indépendants et ses phases.

b) le système doit être parfaitement défini par le nombre et la nature des paramètres d'état impliqués. En d'autres termes, son référentiel doit être précisé.

On utilise ensuite la relation  $v = c + p_e - \varphi$ . La comparaison du nombre total de paramètres (variables) d'état, du nombre de ces paramètres qui peuvent être mesurés et de la valeur de  $v$ , indique alors si le système choisi peut être utilisé en géothermométrie.

**Exemple 1.** Système  $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Phases : grenat, cordiérite, sillimanite, quartz :

$$c = 4, \quad \varphi = 4, \quad v = 4 + 2 - 4 = 2$$

Les paramètres d'état sont au nombre de 4 :  $T$ ,  $P$ ;  $X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$  et  $X_{\text{Fe}}^{\text{Cord}}$ . Il existe donc  $4 - v = 4 - 2 = 2$  relations ( quations) liant ces paramètres entre eux. Si deux des paramètres sont connus (mesure de  $X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$  et  $X_{\text{Fe}}^{\text{Cord}}$ , par exemple à la microsonde électronique), les deux autres, ici  $T$  et  $P$ , peuvent donc être calculés.

**Exemple 2.** Identique à l'exemple 1, avec un constituant supplémentaire, le manganèse. Les phases sont les mêmes.

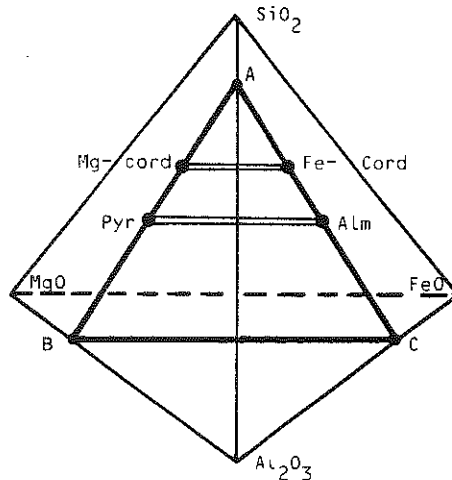
$$c = 5, \quad \varphi = 4, \quad v = 3$$

Il y a maintenant 6 variables :  $T$ ,  $P$ ,  $X_{\text{Fe}}^{\text{Cord}}$ ,  $X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$ ,  $X_{\text{Mn}}^{\text{Cord}}$ ,  $X_{\text{Mn}}^{\text{Gr}}$  (on sait que  $X_{\text{Mg}}^{\text{Cord}} = 1 - (X_{\text{Fe}}^{\text{Cord}} + X_{\text{Mn}}^{\text{Cord}})$  et  $X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}} = 1 - (X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}} + X_{\text{Mn}}^{\text{Gr}})$ ), et donc 3 relations liant ces variables. Si toutes les variables de composition (tous les "X") sont déterminés, il reste alors 3 relations liant  $T$  et  $P$  ! Le système semble alors "sur-déterminé". Nous verrons plus loin qu'il n'en est rien, et même qu'un tel système permet une meilleure estimation de  $T$  et  $P$  par auto-vérification de l'équilibre chimico-minéralogique.

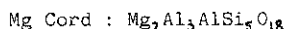
**Exemple 3.** Système  $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ; phases grenat et cordiérite.

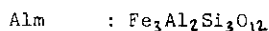
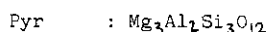
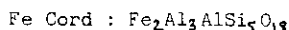
Ce système semble à nouveau formé de quatre constituants indépendants. Pourtant, sa limitation aux seules phases cordiérite et grenat fait qu'en réalité, il est entièrement défini par 3 constituants seulement. Ceci appar it clairement sur la fig. 7.

**Figure 7** - Représentation du système  $(\text{Mg,Fe})\text{cordiérite} - (\text{Mg,Fe})\text{grenat}$  dans le tétraèdre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ . On voit que le système est entièrement contenu dans le triangle ABC et peut donc être décrit par trois constituants indépendants dont les compositions sont représentées par les points A, B, C.



On peut également remarquer que le système est, au départ, aussi bien défini par les quatre pôles purs :





On voit alors immédiatement que 3 seulement de ces pôles suffisent à déterminer le système, puisque, par exemple :



La règle des phases s'écrit donc ici, avec  $c = 3$  et  $\varphi = 2$

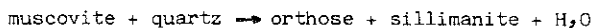
$$v = 3$$

Les paramètres d'états sont au nombre de 4 : ce sont les mêmes que dans le premier exemple. Puisque la variance est égale à 3, cela signifie qu'il n'existe qu'une relation liant ces quatre paramètres. Si deux d'entre eux sont connus (mesure de  $X_{\text{Fe}}^{\text{Cord}}$  et  $X_{\text{Fe}}^{\text{Pyr}}$ ), cette relation prend la forme  $f(T, P) = 0$  ou :

$$P = f(T)$$

**Exemple 4.** Considérons le système  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , avec les phases quartz + orthose + muscovite + sillimanite + fluide, ce dernier étant supposé ici être de l'eau pure -ce qui peut être vrai, au moins en première approximation, dans d'assez nombreux cas.  $c = 4$ ,  $\varphi = 5$  et par conséquent  $v = 1$ . Les seuls paramètres d'états sont  $T$  et  $P$ , qui sont donc liés par une seule relation du type  $f(T, P) = 0$ .

Supposons maintenant que l'on ajoute au système un nouveau constituant ( $\text{CO}_2$  par exemple) qui n'intervient que dans la phase fluide et ne participe donc pas directement à l'équilibre :



La variance du système vaut maintenant :

$$v = 5 + 2 - 5 = 2$$

Aux paramètres  $T$  et  $P$  on doit aussi ajouter  $X_{\text{CO}_2}^{\text{F}}$ . Ces trois paramètres ne sont liés que par une seule relation ( $3-2=1$ ), du type :

$$f(T, P, X_{\text{CO}_2}^{\text{F}}) = 0 \text{ (ou } f(T, P, X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{F}}) = 0)$$

A moins que l'on puisse déterminer la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  (ou d' $\text{H}_2\text{O}$ ) dans la phase fluide -ce qui à priori, n'est pas facile- il n'y a donc pas une relation du type  $f(T, P) = 0$  et le système ne peut pas être utilisé en géothermobarométrie.

Supposons enfin qu'un constituant supplémentaire, par exemple  $\text{N}_2$ , soit de nouveau ajouté au système. Là encore, ce constituant ne participe qu'à la constitution de la phase fluide. Les paramètres sont maintenant au nombre de 4 ( $T$ ,  $P$ ,  $X_{\text{CO}_2}^{\text{F}}$ ,  $X_{\text{N}_2}^{\text{F}}$ , avec  $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{F}} = 1 - X_{\text{CO}_2}^{\text{F}} - X_{\text{N}_2}^{\text{F}}$ ), et la variance vaut  $v = 6 + 2 - 5 = 3$ . Il n'existe donc toujours qu'une seule relation par exemple  $f(T, P, X_{\text{CO}_2}^{\text{F}}, X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{F}}) = 0$ .

Pour utiliser ce système en géothermobarométrie, il faudrait donc pouvoir déterminer  $X_{\text{CO}_2}^F$  et  $X_{\text{N}_2}^F$ , de façon à retrouver une relation  $f(T, P) = 0$ . En réalité, ce cas montre bien les limites de l'utilisation de la règle des phases. En effet, ainsi qu'on le verra plus loin, il n'est pas nécessaire de déterminer séparément  $X_{\text{CO}_2}^F$  et  $X_{\text{N}_2}^F$ , mais seulement leur somme  $X_{\text{CO}_2}^F + X_{\text{N}_2}^F$ , ou encore la quantité  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - (X_{\text{CO}_2}^F + X_{\text{N}_2}^F)$ .

#### IV - B - 4 - La règle des phases dans le cas de systèmes dégénérés.

La règle des phases pose des problèmes d'applications dans les systèmes qui possèdent des sous-systèmes. Considérons par exemple, le système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  réduit aux phases suivantes : quartz, pyrophyllite, andalousite, sillimanite, disthène, fluide aqueux supposé en excès. La règle des phases donne ici

$$v = 3 + 2 - \varphi = 5 - \varphi, \text{ ou en posant } \varphi = \varphi_s + 1$$

$$v = 4 - \varphi_s$$

Un système invariant doit donc comporter obligatoirement 4 phases solides. Or, il existe ici un point invariant à 3 phases : c'est le "point triple" and-sill-dist. En réalité, on sait que l'assemblage and + sill + dist, qui ne comporte qu'un seul constituant et 3 phases au maximum est un système dégénéré de celui qui nous intéresse, avec :

$$v = 1 + 2 - 3 = 0$$

En pratique, on peut retenir la "règle" suivante :

Dans un système S donné, toute association de phases de variance  $v$  ne doit inclure aucune association de variance  $v'$  égale ou inférieure à  $v$ , appartenant à un quelconque système S' dégénéré de S.

Ainsi, pour le système étudié ici, les associations invariantes ( $v = 0$ ) comportent 4 phases solides (+ fluide) :

quartz + pyrophyllite + andalousite + sillimanite ( $v' = 1$ : and + sill)

quartz + pyrophyllite + andalousite + disthène ( $v' = 1$ : and + dist)

quartz + pyrophyllite + sillimanite + disthène ( $v' = 1$ : sill + dist)

Par contre, les associations :

quartz + andalousite + sillimanite + disthène ( $v' = 0$ )

pyrophyllite + andalousite + sillimanite + disthène ( $v' = 0$ )

ne constituent pas de nouvelles associations invariantes.

En résumé :

- Toute association de variance  $v$  d'un sous-système est association de même variance du système.
- Toute association de variance  $v$  d'un système ne peut inclure que des associations de variance  $v' \geq v + 1$  de ses sous-systèmes.

## CHAPITRE II

# EXPRESSION THERMODYNAMIQUE DE L'ÉQUILIBRE CHIMICO-MINÉRALOGIQUE

Alain WEISBROD

## ALAIN WEISBROD

### Symboles utilisés

Les principales fonctions thermodynamiques sont :

T : température                                  P : pression  
X<sub>i</sub>, N<sub>i</sub> : fraction molaire du constituant i  
n<sub>i</sub> : nombre de moles du constituant i ; coefficient stoechiométrique  
m<sub>i</sub> : molalité du constituant i  
μ : potentiel chimique  
f : fugacité ; a : activité ; γ : coefficient de fugacité ou d'activité  
ν : nombre de sites identiques dans une mole de mélange



Constantes

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}$  : constante dite "des gaz parfaits"

Unités

Energie : joule J et kilojoule kJ

Température :  $T \text{ K}$  ou  $^{\circ}\text{C}$  ;  $0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K}$

Pression : bar et kilobar(kbar) ou pascal Pa .  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Volume :  $\text{m}^3$ , ou  $\text{cm}^3$ , ou  $\text{joule bar}^{-1}$  .  $1 \text{ J.bar}^{-1} = 10 \text{ cm}^3$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Pa.m}^3$$

Chaleur spécifique, entropie :  $\text{J.K}^{-1}$

Symboles mathématiques

$\sum_{i=1}^x$  (en fait  $\sum_{x=1}^x$ ) = somme d'éléments finis

$\prod_{i=1}^x$  (en fait  $\prod_{x=1}^x$ ) = produit d'éléments finis

$\int_{x_0}^x$  (en fait  $\int_{t=x_0}^{t=x}$ ) = somme ou intégrale

$\text{Ln} =$  logarithme népérien ;  $\log =$  logarithme décimal ;  $\text{Ln} x = 2,303 \log x$

I - VARIABLES ET FONCTIONS D'ETAT ; POTENTIELSI.A - VARIABLES ET FONCTIONS

On a vu dans le chapitre précédent que l'état d'un système était caractérisé par des paramètres d'état, tels que la température, la pression, le volume, l'entropie, la composition des phases ... On les classe parfois en paramètres intensifs, non additifs et donc non proportionnels à la masse du système (température, pression, concentrations ...) et en paramètres extensifs, additifs et proportionnels à la masse du système (masse, volume, énergie, et toutes les fonctions thermodynamiques ...).

On a vu également qu'en général, un nombre limité de ces paramètres (paramètres indépendants, dont le nombre est égal à la variance du système) suffit à déter-

miner entièrement le système. Tous les autres paramètres du système sont alors obligatoirement des fonctions de ces paramètres indépendants, que l'on appellera désormais variables.

Il est clair que, si le nombre de variables est fixé par la règle des phases, leur choix est à priori complètement arbitraire. Considérons l'exemple d'une mole de fluide homogène (gaz parfait par exemple), avec ses trois paramètres d'état classiques  $T$ ,  $P$  et  $V^*$ . La règle des phases donne :

$$v = 1 + 2 - 1 = 2$$

Deux de ces paramètres sont donc des variables (paramètres indépendants), le troisième en étant alors une fonction. Mais il est évident que trois possibilités s'offrent pour le choix des variables :

$$\begin{array}{ll} \text{variables } T \text{ et } P & : V^* = f(T, P) \\ \text{" } T \text{ et } V^* & : P = f(T, V^*) \\ \text{" } P \text{ et } V^* & : T = f(P, V^*) \end{array}$$

(Notons au passage que l'écriture la plus générale, identique aux trois relations ci-dessus, mais ne privilégiant aucun paramètre, est simplement :  $f(T, P, V^*) = 0$ ).

Les paramètres que, de façon en principe arbitraire (mais en fait pour des raisons de commodité de calculs) on a choisi de privilégier en les retenant comme variables, sont souvent nommés variables canoniques. Ainsi, si dans la relation  $f(T, P, V^*) = 0$ , on décide de privilégier la température et le volume,  $T$  et  $V^*$  seront les variables canoniques, et l'on écrira :

$$P = f(T, V^*).$$

En général, en chimie, et en particulier en géologie, les variables canoniques sont la température et la pression. Mais il ne faut jamais oublier que ceci n'est pas une obligation, et que d'autres variables sont préférables pour décrire des phénomènes particuliers :  $T$  et  $V$  pour les évolutions à volume constant,  $T$  et  $S$  ou  $T$  et  $H$  pour les évolutions adiabatiques, etc...

Bien entendu, compte tenu du problème étudié dans cet ouvrage "nos" variables canoniques seront  $T$  et  $P$ , auxquelles on doit ajouter les variables de composition (fractions molaires en général).

## I.B - FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

On sait que, dans la nature, les évolutions ne se font jamais au hasard, certaines directions leurs sont interdites, certaines contraintes leurs sont imposées, toujours de la même façon. Ces constatations ne souffrant apparemment aucune exception, on les a érigées en lois, et même en principes : les fameux principes de la thermodynamique. On parle plus volontiers aujourd'hui - à juste raison - de postulats ou d'axiomes de la thermodynamique.

La nécessité d'utiliser à bon escient et "confortablement" ces axiomes a conduit à les faire prendre en charge par ce que l'on appelle les fonctions thermodynamiques fondamentales. Ce sont :

- . L'énergie interne  $U$ , qui traduit la conservation de l'énergie totale des systèmes ("premier principe").

- . L'entropie  $S$ , qui, entre autres choses, traduit les limites imposées aux relations chaleur-température par le "second principe".

Bien entendu, une énergie n'étant perceptible - et donc mesurable - que par ses variations, il en est de même de  $U$ . Pour une transformation (évolution) réversible "thermomécanique" - c'est-à-dire ne mettant en jeu que les travaux dits "de pression" (ou "de volume") - dans une phase homogène de masse et de composition fixée, la variation d'énergie interne s'exprime par la relation :

$dU$  = variation de travail  $\delta W$  + variation de chaleur  $\delta Q$ , soit :

$$dU = - PdV + TdS$$

L'énergie interne  $U$  (ainsi que l'entropie  $S$ ) est une fonction d'état : sa valeur dépend (et ne dépend que) des paramètres d'état  $x, y, z$ . Si, dans un état 1, elle vaut par exemple  $U_1(x_1, y_1, z_1)$ , dans un état 2, elle vaut  $U_2(x_2, y_2, z_2)$  quelle que soit la façon dont on est passé de 1 à 2. La variation ( $\Delta U$ ) d'énergie interne lorsqu'on passe de 1 à 2 vaut donc simplement :

$$(\Delta U) = U_2(x_2, y_2, z_2) - U_1(x_1, y_1, z_1)$$

D'autres fonctions thermodynamiques - également fonctions d'état - ont été dérivées de l'énergie interne par "transformations de Legendre". Ce sont :

- L'énergie libre, ou énergie libre de Helmholtz A
- L'enthalpie H
- L'énergie libre de Gibbs, ou fonction de Gibbs, ou enthalpie libre G.

$$A = U - TS$$

$$H = U + PV$$

$$G = U - TS + PV = H - TS$$

Signalons dès à présent une signification intéressante de la fonction H mise en évidence en calculant la différentielle :

$$dH = dU + PdV + VdP, \text{ et en remplaçant } dU \text{ par sa valeur : } dU = -PdV + TdS.$$

Il vient :

$$dH = TdS + VdP.$$

En intégrant à pression constante ( $dP = 0$ ) entre deux états 1 et 2, il vient :

$$(\Delta H) = \int_1^2 TdS = \Delta Q_{1-2}.$$

La variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) n'est rien d'autre que la quantité de chaleur échangée par un système dans une évolution réversible à pression constante. C'est donc une grandeur (relativement) facilement mesurable.

## I.C - POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

### I.C.1 - Définition

L'énergie interne est une fonction d'état. Sa définition et son expression différentielle  $dU = -PdV + TdS$  montrent en outre qu'elle prend complètement en charge les axiomes de la thermodynamique. Enfin, elle utilise comme variables le volume et l'entropie. L'énergie interne est donc idéalement appropriée pour caractériser l'état d'un système et prévoir ses évolutions, pour peu que les variables canoniques choisies soient V et S - ce qui n'est malheureusement pas notre cas. On dit que l'énergie interne est le potentiel thermodynamique dans "l'espace" V, S.

Calculons la différentielle des trois fonctions "annexes" A, H et G, en remplaçant  $dU$  par  $-PdV + TdS$ . Il vient :

$$dA = -PdV + SdT. \text{ Variables canoniques : } V, T$$

$$dH = TdS + VdP. \text{ Variables canoniques : } S, P$$

$$dG = -SdT + VdP. \text{ Variables canoniques : } T, P.$$

On découvre là le véritable intérêt des fonctions thermodynamiques annexes. Pour ce qui nous concerne, il est clair que "notre" potentiel thermodynamique, dans l'espace température-pression, est l'enthalpie libre G.

### I.C.2 - Valeur explicite et calcul de l'enthalpie libre

La première expression que l'on doit retenir de l'enthalpie libre est la suivante :

$$(1) \quad G = H - TS$$

Pour une phase de masse et de composition fixées, les grandeurs H et S sont des fonctions des variables canoniques T et P. On notera :

$$(1') \quad G^{T,P} = H^{T,P} - TS^{T,P}$$

Parmi les dérivées partielles des trois fonctions "utiles" H, S et G par rapport à T et P, il est bon de connaître les suivantes :

$$(2) \quad \partial H / \partial T = C_p \qquad (3) \quad \partial S / \partial T = C_p / T$$

$$(4) \quad \partial G / \partial T = -S \qquad (5) \quad \partial G / \partial P = V$$

$$(6) \quad \partial(G/T) / \partial T = -H/T^2$$

On rappelle que  $C_p$  est la chaleur "spécifique" à pression constante de la phase considérée. C'est une fonction de la température. V est le volume de la phase considérée : c'est aussi, en général, une fonction de T et P.

En intégrant l'expression  $\partial G / \partial P = V$  entre une pression de référence  $P_0$  et une pression quelconque P, à une température constante T, il vient :

$$(7) \quad G^{T,P} = G^{T,P_0} + \int_{P_0}^P V dP$$

En intégrant, à la pression constante  $P_0$ , les deux relations :

$\partial H / \partial T = C_p$  et  $\partial S / \partial T = C_p / T$ , on obtient :

$$H^{T,P_0} = H^{T_0,P_0} + \int_{T_0}^T C_p dT \quad \text{et} \quad S^{T,P_0} = S^{T_0,P_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT, \text{ soit}$$

$$(8) \quad G^{T,P_0} = H^{T_0,P_0} - TS^{T_0,P_0} + \int_{T_0}^T C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

En combinant (7) et (8), on aboutit à :

$$(9) \quad G^{T,P} = H^{T_0,P_0} - TS^{T_0,P_0} + \int_{T_0}^T C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T^2} dT + \int_{P_0}^P V dP$$

Les relations (7), (8) et (9) sont fondamentales : elles sont au départ de tout calcul numérique de la valeur de l'enthalpie libre. Les valeurs  $T_0$  et  $P_0$  sont la température et la pression de référence. Ce sont le plus souvent - mais pas toujours - la température et la pression standard, c'est-à-dire  $25^\circ \text{C}$  ( $298,15 \text{ K}$ ) et  $1 \text{ bar}$  ( $10^5 \text{ Pa}$ ). Dans certaines publications un peu anciennes, on trouve parfois la pression standard de  $1 \text{ atmosphère}$  ( $= 1,0133 \text{ bar}$ ). L'unité en vigueur pour les énergies (valeurs de  $G$  et  $H$ ) est le joule (la calorie  $= 4,184 \text{ J}$  est de plus en plus rarement utilisée) et son multiple le kilojoule  $\text{kJ}$ . L'entropie  $S$  et la chaleur molaire  $C_p$  s'expriment en unités variées, qui correspondent toutes au joule  $\text{K}^{-1}$ . Les unités conventionnelles de volume et de pression sont le  $\text{m}^3$  et le pascal, mais on utilise encore souvent le joule. $\text{bar}^{-1}$  et le bar. On rappelle que  $1 \text{ J}.\text{bar}^{-1} = 10 \text{ cm}^3$ .

### I.C.3 - Etats de référence

Lorsqu'on veut calculer l'enthalpie libre d'une phase de masse et de composition donnée en utilisant la relation 9, on prend immédiatement conscience d'un problème fâcheux : si l'entropie, le volume et la chaleur molaire ont bien des valeurs absolues mesurables, il n'en est pas de même pour l'enthalpie, et donc pour l'enthalpie libre. Il est heureusement possible de tourner cette difficulté.

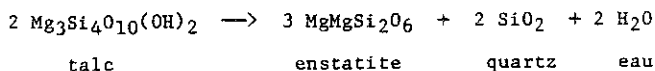
Il est d'abord nécessaire de réaliser que le calcul de l'enthalpie libre molaire d'une phase ne présente de l'intérêt que parce qu'elle va nous permettre de calculer la variation d'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) dans une réaction ou équilibre chimico-minéralogique. Ceci est d'ailleurs tout aussi vrai pour toutes les autres grandeurs,  $H$ ,  $S$ ,  $C_p$  et  $V$ .

Il nous faut ensuite définir ce que l'on appelle l'enthalpie de formation d'une phase à partir de ses éléments : c'est tout simplement la chaleur de la réaction de formation du corps considéré à partir de ses éléments, à une température et une pression données et constantes. C'est donc une grandeur mesurable. On la note en général  $\Delta H$  (sans parenthèses), ou  $\Delta H_f$ .

Or, et c'est là l'intérêt des grandeurs de formation, on démontre que dans une

réaction chimique, la valeur de la variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) (avec parenthèses) est la même, qu'on la calcule à partir des enthalpies absolues (qui ont une signification, mais ne sont pas chiffrables) ou à partir des enthalpies de formation qui, elles, sont mesurables.

Considérons à titre d'exemple la réaction :



Compte tenu de ce qui vient d'être dit, on peut écrire :

$$(\Delta H) = 2 H_{\text{H}_2\text{O}}^* + 2 H_{\text{Q}}^* + 3 H_{\text{En}}^* - 2 H_{\text{Tc}}^* = 2 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^* + 2 \Delta H_{\text{Q}}^* + 3 \Delta H_{\text{En}}^* - 2 \Delta H_{\text{Tc}}^*$$

Notons qu'on pourrait aussi définir, par exemple, une entropie de formation à partir des éléments, et on aurait de même :

$$(\Delta S) = 2 S_{\text{H}_2\text{O}}^* + 2 S_{\text{Q}}^* + 3 S_{\text{En}}^* - 2 S_{\text{Tc}}^* = 2 \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^* + 2 \Delta S_{\text{Q}}^* + 3 \Delta S_{\text{En}}^* - 2 \Delta S_{\text{Tc}}^*$$

On peut maintenant définir les états de référence.

Enthalpie : enthalpie de formation d'une mole du corps pur considéré à partir de ses éléments constitutifs, pris dans leur état stable dans les conditions standard (plus rarement à partir des oxydes constitutifs).

Entropie et chaleur molaire : soit les valeurs absolues (puisqu'elles existent) soit les valeurs de formation à partir des éléments (plus rarement des oxydes).

Volume : on utilise toujours les volumes absolus.

Bien entendu, toutes ces grandeurs se rapportent à une mole du corps considéré (grandeurs molaires, désignées par  $\Delta H^*$  (ou  $\Delta H_f^*$ ),  $S^*$ ,  $V^*$ ,  $G^*$ , etc).

Lorsque les valeurs de ces fonctions se rapportent aux conditions standard (25°C, 1 bar), on les nomme simplement grandeurs molaires standard : enthalpie molaire standard, entropie molaire standard (on devrait alors préciser systématiquement "absolue" ou "de formation"), volume molaire standard, etc.

L'utilisation des grandeurs de référence ne devrait pas poser de problème. Ce n'est malheureusement pas toujours le cas, car si aucun choix n'est possible pour

l'enthalpie (enthalpie de formation) et si tous les chercheurs utilisent, par accord tacite semble-t-il, le volume absolu, certains préfèrent, pour l'entropie, l'entropie absolue, d'autres l'entropie de formation, pour ne pas parler des chaleurs molaires. Cela va bien sûr entraîner plusieurs états de référence possibles pour l'enthalpie libre :

Convention 1 (ROBIE et WALDBAUM, 1968 ; ROBIE et al., 1978 ; FISCHER and ZEN, 1971).

Elle utilise  $\Delta H_f$ ,  $\Delta S_f$ ,  $\Delta C_{pf}$  et  $V$  :

$$\Delta H_f^{T, P_0} = \Delta H_f^{T_0, P_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_{pf} dT ; \Delta S_f^{T, P_0} = \Delta S_f^{T_0, P_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_{pf} d \ln T, \text{ d'où}$$

$$(10) \quad \Delta G_f^{T, P_0} = \Delta H_f^{T_0, P_0} - T \Delta S_f^{T_0, P_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_{pf} dT - T \int_{T_0}^T \Delta C_{pf} d \ln T$$

On peut écrire aussi, en posant  $\Delta G_f^{T_0} = \Delta H_f^{T_0} - T_0 \Delta S_f^{T_0}$  :

$$(10') \quad \Delta G_f^{T, P_0} = \Delta G_f^{T_0, P_0} - \Delta S_f^{T_0, P_0} (T - T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{pf} dT - T \int_{T_0}^T \Delta C_{pf} d \ln T$$

On a ensuite :

$$\Delta G_f^{T, P} = \Delta G_f^{T, P_0} + \int_{P_0}^P V dP$$

Cette convention a l'avantage d'être homogène à la pression de référence  $P_0$ , quelle que soit la température ( $\Delta G_f^{T, P_0}$  est effectivement une enthalpie libre de formation). Elle perd son homogénéité dès que  $P > P_0$ , puisque le volume molaire absolu (et non le volume de formation  $\Delta V_f$ ) intervient dans la définition de  $\Delta G_f^{T, P}$ , qui n'est donc pas réellement une enthalpie libre de formation. En outre, cette convention, pourtant très utilisée, est assez "lourde" puisqu'elle fait intervenir non seulement la somme des entropies standard des éléments chimiques de tous les minéraux, mais aussi celle des chaleurs molaires des mêmes éléments, toutes quantités qui s'annulent lorsqu'on calcule ( $\Delta G$ ) (ou ( $\Delta H$ ), ou ( $\Delta S$ ), ou ( $\Delta C_p$ )) dans une réaction.

Convention 2 (HELGESON, 1978).

Elle utilise  $\Delta H_f^{T_0}$ ,  $\Delta S_f^{T_0}$ ,  $C_p$  et  $V$ . Elle est identique à la convention 1 pour les états standard :

$$(11) \quad \Delta G^{T_0, P_0} = \Delta H_f^{T_0, P_0} - T_0 \Delta S_f^{T_0, P_0} = \Delta G_f^{T_0, P_0}$$



Mais elle s'en distingue aux autres températures par la prise en compte de l'entropie absolue et de la chaleur molaire absolue de la phase pure considérée (et non des grandeurs de formation correspondantes) :

$$\Delta H^{T,P_0} = \Delta H_f^{T_0,P_0} + \int_{T_0}^T C_p dT$$

$$\Delta S^{T,P_0} = (\Delta S_f^{T_0,P_0} - S^{T_0,P_0})_{T_0/T} + S^{T_0,P_0} (!), \text{ puis ;}$$

$$\Delta G^{T,P_0} = \Delta H^{T,P_0} - T \Delta S^{T,P_0} \quad , \text{ soit :}$$

$$(12) \quad \Delta G^{T,P_0} = \Delta H_f^{T_0,P_0} - T_0 (\Delta S_f^{T_0,P_0}) - S^{T_0,P_0} (T - T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT - T \int_{T_0}^T C_p d \ln T,$$

ou encore :

$$(12') \quad \Delta G^{T,P_0} = \Delta G_f^{T_0,P_0} - S^{T_0,P_0} (T - T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT - T \int_{T_0}^T C_p d \ln T$$

On a enfin, de la même façon que pour la convention 1 :

$$\Delta G^{T,P} = \Delta G^{T,P_0} + \int_{P_0}^P V dP$$

Les quantités  $\Delta H^{T,P_0}$ ,  $\Delta H^{T,P}$ ,  $\Delta G^{T,P_0}$  et  $\Delta G^{T,P}$  sont parfois nommées enthalpies et enthalpies libres molaires apparentes.

### Convention 3

Elle utilise  $\Delta H_f^{T_0,P_0}$ ,  $S^{T_0,P_0}$ ,  $C_p$ ,  $V$  :

$$\Delta H^{T,P_0} = \Delta H_f^{T_0,P_0} + \int_{T_0}^T C_p dT \quad ; \quad S^{T,P_0} = S^{T_0,P_0} + \int_{T_0}^T C_p d \ln T$$

$$G^{T,P_0} = \Delta H^{T,P_0} - TS^{T,P_0} \quad \text{soit}$$

$$(13) \quad G^{T,P_0} = \Delta H_f^{T_0,P_0} - TS^{T_0,P_0} + \int_{T_0}^T C_p dT - T \int_{T_0}^T C_p d \ln T$$

Comme pour les deux autres conventions, on a enfin :

$$G^{T,P} = G^{T,P_0} + \int_{P_0}^P V dP$$

Il est difficile de comprendre pourquoi cette dernière convention plus simple et tout aussi logique et cohérente que les deux autres, n'est pratiquement jamais utilisée.

Ce choix d'états de référence pour l'enthalpie libre ne pose pas de problèmes lorsque toutes les données numériques de tous les participants à l'équilibre étudié proviennent de la même source. Lorsque ce n'est pas le cas, il faut prendre le plus grand soin à homogénéiser les valeurs, ce qui est généralement long et pénible, lorsque ce n'est pas pratiquement impossible.

Pour terminer ce paragraphe, il faut aussi recommander aux utilisateurs de bien vérifier sur les tables de données la formule des espèces minérales, car les auteurs de ces tables ne définissent pas toujours de la même façon la mole cristalline ( $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  ou  $\text{MgSiO}_3$  par exemple).

#### I.D - REACTIONS, EQUILIBRES ET CALCUL PRATIQUE DE ( $\Delta G$ )

Il n'y a bien entendu aucune différence entre l'écriture classique d'une réaction chimique et celle d'un équilibre, si ce n'est dans le concept même de la chose : une réaction chimique, au sens le plus large, peut-être un bilan et concerne des phases. On peut, par exemple, écrire la fusion d'une olivine :

olivine (cristal)  $\longrightarrow$  liquide péricdotique.

Un équilibre chimique au contraire, n'est jamais un bilan et doit obligatoirement s'écrire avec des constituants, ou poles purs - évidemment concrétisés en pratique par des phases pures, réelles ou fictives. Il peut alors arriver que l'écriture d'un équilibre nécessite l'écriture de plusieurs équations chimiques. Ainsi, l'équilibre olivine - liquide péricdotique, correspondant à la fusion de l'olivine, doit s'écrire ainsi :

$\text{Fo} \longrightarrow (\text{ou } \rightleftharpoons, \text{ ou } =) \text{fo}$

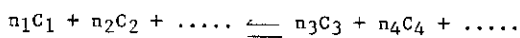
$\text{Fa} \longrightarrow ( \quad " \quad " \quad ) \text{fa}$

$\text{Fo}$  et  $\text{Fa}$  sont les constituants (poles purs  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) de l'olivine,  $\text{fo}$  et  $\text{fa}$  sont les mêmes constituants dans le liquide. Quoiqu'en réalité il n'existe pas de phase minérale naturelle qui ait strictement la composition  $\text{Fo}$  (ou  $\text{Fa}$ , ou  $\text{fo}$ , ou  $\text{fa}$ ), on peut concevoir que de telles phases puissent avoir une existence fictive et que l'on puisse donc leur attribuer une enthalpie de formation, une entropie, etc...

Une équation chimique doit bien entendu tenir compte du principe de conservation de la matière. En pratique, cela revient à "équilibrer" l'équation, c'est-à-dire à affecter à chaque constituant un coefficient, dit coefficient stoechiométrique.

trique. Cette opération, qui ne présente aucune difficulté, semble parfaitement triviale. Il paraît néanmoins nécessaire d'en dire quelques mots.

Considérons tout d'abord la forme la plus classique d'une équation chimique :



$C_1, C_2 \dots$  sont les constituants,  $n_1, n_2$  sont les coefficients stoechiométriques correspondants.

Il est plus logique, parce que plus pratique, d'écrire cette équation sous la forme suivante :

$$- n_1C_1 - n_2C_2 - \dots + n_3C_3 + n_4C_4 + \dots = 0$$

ou, mieux encore, en acceptant que les coefficients "du membre de gauche de la réaction" aient une valeur négative :

$$n_1C_1 + n_2C_2 + n_3C_3 + n_4C_4 + \dots = 0, \text{ soit en abrégé}$$

$$(14) \quad \underline{\sum_i n_i C_i = 0}$$

Il est toujours possible d'écrire la composition d'un constituant à partir de tous les éléments chimiques du système, par exemple :

$$C_1 = a_1A + b_1B + d_1D + \dots e_1I$$

$$C_i = a_iA + b_iB + d_iD + \dots e_iI$$

A, B, D étant les éléments,  $a_i, b_i, d_i \dots$  étant le nombre de moles de chaque élément dans le constituant  $C_i$ .

La conservation de la matière s'écrit alors simplement :

$$\text{Conservation de A : } n_1a_1 + n_2a_2 + \dots n_ia_i = 0$$

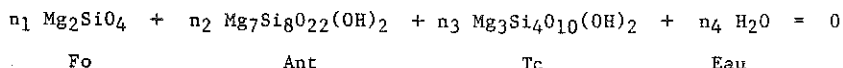
$$\text{" de B : } n_1b_1 + n_2b_2 + \dots n_ib_i = 0$$

$$\text{de E : } n_1e_1 + n_2e_2 + \dots n_ie_i = 0$$

On aboutit donc à un système de  $e$  équations à  $i$  inconnues (les  $n_i$ ). La résolution de ce système conduit directement à la détermination des coefficients stoechiométriques.

Exemple : équilibre forstérite-anthophyllite-talc-eau

On commence par écrire l'équation chimique :



Les équations sont :

$$(\text{Mg}) : 2n_1 + 7n_2 + 3n_3 = 0$$

$$(\text{Si}) : n_1 + 8n_2 + 4n_3 = 0$$

$$(\text{H}) : 2n_2 + 2n_3 + 2n_4 = 0$$

$$(0) : 4n_1 + 24n_2 + 12n_3 + n_4 = 0$$

Remarquons d'abord que la dernière équation n'est pas indépendante des trois premières puisque l'on a obligatoirement (équilibre des charges) :

$$0 = \text{Mg} + 2\text{Si} + 0,5 \text{ H}$$

Reste donc un système de 3 équations à 4 inconnues : l'une de ces dernières peut être choisie arbitrairement, si possible de façon à ce que tous les  $n$  soient des nombres entiers (ce n'est nullement obligatoire). L'élimination de  $n_1$  entre (Mg) et (Si) donne :

$$9n_2 + 5n_3 = 0$$

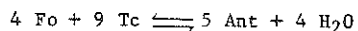
On peut prendre par exemple  $n_3 = -9$  : il vient immédiatement  $n_2 = +5$ .

En reportant ces valeurs dans (Mg) et dans (H), on en tire facilement :

$$n_1 = -4, \quad n_4 = +4$$

L'équation "équilibrée" s'écrit donc :

$$-4 \text{ Fo} + 5 \text{ Ant} - 9 \text{ Tc} + 4 \text{ H}_2\text{O} = 0 \text{ ou, sous une forme plus classique :}$$



#### I.D.2 - Calcul du ( $\Delta G$ ) d'un équilibre chimique

Soit un équilibre écrit sous la forme :

$$n_1 C_1 + n_2 C_2 + \dots + n_i C_i = 0 \text{ ou, plus brièvement :}$$

$$\sum_i n_i C_i = 0$$

L'enthalpie libre étant une fonction additive, sa "variation réactionnelle"  $(\Delta G)$  pour l'équilibre concerné s'écrit très simplement :

$$(15) \quad \underline{(\Delta G)} = \sum_i n_i \underline{G_i}$$

$G_i$  est l'enthalpie libre molaire de référence du constituant  $G_i$  ou, plus précisément, de la phase pure (même fictive) correspondant exactement à ce constituant  $G_i$ . Bien entendu, les conditions  $T$  et  $P$  auxquelles correspondent les valeurs de  $G_i$  doivent être les mêmes pour tous les constituants de l'équilibre, et ce sont aussi celles pour lesquelles la valeur calculée de  $(\Delta G)$  est valable. On devrait donc écrire plutôt :

$$(15') \quad \underline{(\Delta G)^{T,P}} = \sum_i n_i \underline{G_i^{T,P}}$$

Plus généralement, rappelons enfin que l'état de référence utilisé pour  $G_i$  doit être le même pour les  $i$  constituants (conditions  $T$ ,  $P$  et convention de définition).

Ce qui vient d'être dit est tout aussi valable, pour les mêmes raisons, pour les autres fonctions thermodynamiques :

$$\begin{aligned} (\Delta H)^{T,P} &= \sum_i n_i \Delta H_i^{T,P} ; & (\Delta S)^{T,P} &= \sum_i n_i S_i^{T,P} = \sum_i n_i \Delta S_i^{T,P} , \\ (\Delta V) &= \sum_i n_i V_i & (\Delta C_p)^{T,P_0} &= \sum_i n_i C_{p,i}^{T,P_0} \end{aligned}$$

Il est d'ailleurs extrêmement facile de démontrer que les relations qui existent entre  $G$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $V$ ,  $C_p$  (cf plus haut), restent valables pour les variations  $\Delta$  de ces grandeurs :

$$\begin{aligned} (\Delta G) &= (\Delta H) - T(\Delta S) \\ \partial(\Delta H) / \partial T &= (\Delta C_p) & \partial(\Delta S) / \partial T &= (\Delta C_p) / T \\ \partial(\Delta G) / \partial T &= -(\Delta S) & \partial(\Delta G) / \partial P &= (\Delta V) \\ \partial \left[ (\Delta G) / T \right] / \partial T &= -(\Delta H) / T^2 \end{aligned}$$

On en tire les relations générales suivantes (et bien d'autres encore), toutes équivalentes :

$$(16) \quad (\Delta G)^{T,P} = (\Delta G)^{T,P_0} + \int_{P_0}^P (\Delta V) dP, \text{ avec}$$

$$(17) \quad (\Delta G)^{T,P_0} = (\Delta H)^{T,P_0} - T(\Delta S)^{T,P_0}$$

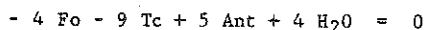
$$(18) \quad = (\Delta H)^{T_0,P_0} - T(\Delta S)^{T_0,P_0} + \int_{T_0}^T (\Delta C_p) dT - T \int_{T_0}^T (\Delta C_p) d \ln T$$

$$(19) (\Delta G)^{T,P} = (\Delta G)^{T,P_0} + \int_{P_0}^P (\Delta V_s) dP + \int_{P_0}^P (\Delta V_f) dP$$

$$(20) (\Delta G)^{T,P} = (\Delta G_s)^{T,P} + \int_{P_0}^P (\Delta V_s) dP + (\Delta G_f)^{T,P}$$

Dans les deux dernières relations, les suffixes s et f indiquent respectivement les grandeurs se rapportant aux seuls solides (s) et aux seuls fluides (f). Ces formulations (séparation des solides et des fluides) présentent souvent un grand intérêt pratique, compte tenu des modes de présentations des données thermodynamiques.

Exemple : Reconsidérons l'équilibre étudié plus haut :



On aura :

$$(\Delta G)^{T,P} = 5 G_{\text{Ant}}^{T,P} + 4 G_{\text{H}_2\text{O}}^{T,P} - 4 G_{\text{Fo}}^{T,P} - 9 G_{\text{Tc}}^{T,P} ; \text{ de même, p. ex. :}$$

$$(\Delta H)^{T,P} = 5 \Delta H_{\text{Ant}}^{T,P} + 4 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{T,P} - 4 \Delta H_{\text{Fo}}^{T,P} - 9 \Delta H_{\text{Tc}}^{T,P} ,$$

$$(\Delta V) = 5 V_{\text{Ant}}^* + 4 V_{\text{H}_2\text{O}}^* - 4 V_{\text{Fo}}^* - 9 V_{\text{Tc}}^* , \text{ etc.}$$

En séparant solides et fluides, il vient :

$$(\Delta G_s)^{T,P_0} = 5 G_{\text{Ant}}^{T,P_0} - 4 G_{\text{Fo}}^{T,P_0} - 9 G_{\text{Tc}}^{T,P_0} ; (\Delta G_f)^{T,P_0} = 4 G_{\text{H}_2\text{O}}^{T,P_0}$$

$$(\Delta V_s) = 5 V_{\text{Ant}}^* - 4 V_{\text{Fo}}^* - 9 V_{\text{Tc}}^* ; (\Delta V_f) = 4 V_{\text{H}_2\text{O}}^{T,P_0}$$

#### Simplifications concernant les termes de pression

Pour les solides, l'expérience montre que la quantité  $(\Delta V_s)$  est, sauf rares exceptions (transformations polymorphiques à très hautes pressions en particulier) pratiquement indépendante de T et P. On peut donc écrire :

$$(\Delta V_s)^{T,P} = (\Delta V_s)^{T_0,P_0} = (\Delta V_s) \text{ et par conséquent :}$$

$$(21) \int_{P_0}^P (\Delta V_s) dP = (\Delta V_s) (P - P_0)$$

Pour les fluides, il en va tout différemment. On admettra la relation suivante, valable pour une mole de fluide pur :

$$(22) \quad \int_{P_0}^P \frac{1}{V_f^{T,P}} dP = RT \ln \gamma^{T,P} P / \gamma^{T,P_0} P_0 = RT \ln f^{T,P} / f^{T,P_0}$$

- . R est la "constante des gaz parfaits" = 8,314 J.K<sup>-1</sup>
- . P est la pression, P<sub>0</sub> la pression de référence (P et P<sub>0</sub> dans les mêmes unités !)
- .  $\gamma^{T,P}$  est le "coefficient de fugacité" du fluide considéré, à la température T et à pression P. C'est une fonction de T et P qui mesure, en quelque sorte, l'écart du comportement du fluide réel considéré à celui d'un gaz parfait (pour ce dernier, on a bien entendu  $\gamma^{T,P} = 1$ ). Pour la plupart des fluides naturels,  $\gamma^{T,1 \text{ bar}} \sim 1$ .
- .  $f^{T,P} = \gamma^{T,P} P$  est la fugacité (exprimée en les mêmes unités que la pression) du fluide réel considéré. Pour un fluide parfait,  $f^{T,P} = P$ , quelles que soient T et P. Les valeurs de  $\gamma$  et f pour les fluides les plus courants (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ...) sont données dans des tables.

#### Simplifications concernant les termes de température

En principe, on trouve dans les tables, les valeurs de  $G^{T,1 \text{ bar}}$ , pour un grand nombre d'espèces courantes, soit sous forme de valeurs données de 100 en 100° (ou 20 en 20°, etc.), soit sous forme de polynômes en T de degrés divers.

Il existe néanmoins des espèces pour lesquelles on a déterminé l'entropie  $S^{298,1}$  et l'enthalpie (de formation)  $\Delta H^{298,1}$  standard, mais pour lesquelles on ne connaît pas la chaleur molaire en fonction de T.

Dans ce cas, on peut essayer de poser, pour l'ensemble d'un équilibre,  $(\Delta C_p) \sim 0$ . On aboutit ainsi à :

$$(23) \quad (\Delta G)^{T,P_0} \sim (\Delta H)^{T_0,P_0} - T (\Delta S)^{T_0,P_0}$$

L'approximation ainsi faite est parfois acceptable, mais ceci est loin d'être une règle ! Il est même des cas, relativement nombreux, pour lesquels cette approximation conduit à des résultats dépourvus de signification. D'une façon générale, cette approximation risque de ne pouvoir être acceptée dès que les valeurs de  $(\Delta H)^{T_0,P_0}$  et  $(\Delta S)^{T_0,P_0}$  sont petites.

Une autre relation approchée, souvent utile, est obtenue en intégrant la relation  $\partial[(\Delta G) / T] / \partial T = -(\Delta H) / T^2$ . Si on peut poser  $(\Delta C_p) \sim 0$  entre une température particulière  $T_e$  et la température  $T$ , on aboutit à :

$$(24) \quad \frac{(\Delta G)^{T,P}}{T} - \frac{(\Delta G)^{T_e,P}}{T_e} = (\Delta H)^{T_e,P} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_e} \right)$$

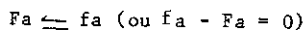
Cette relation devient particulièrement intéressante si l'on choisit  $T_e$  tel que  $(\Delta G)^{T_e,P} = 0$  (on verra plus loin ce que signifie cette valeur très particulière de  $(\Delta G)$  :

$$(25) \quad (\Delta G)^{T,P} = (\Delta H)^{T_e,P} \left( 1 - \frac{T}{T_e} \right)$$

### I.D.3 - Quelques exemples de calcul de $(\Delta G)$

#### a) Fusion de la fayalite pure à 1 bar

L'équilibre s'écrit, avec  $F_a$  = fayalite cristal,  $f_a$  = liquide péricdotique à composition de fayalite :



On trouve dans ROBIE et Al. (1978) :

Température normale de fusion : 1490 K

Enthalpie molaire de fusion à 1490 K, 1 bar : 92,173 kJ

Il est clair que cette "enthalpie de fusion" n'est rien d'autre que le  $(\Delta H)^{1490,1}$  de la réaction considérée ici. En supposant que l'on peut négliger le  $(\Delta C_p)$  de fusion entre  $T_f = 1490$  K et la température d'intérêt  $T$ , on peut utiliser la relation (24) :

$$\frac{(\Delta G)^{T,1}}{T} - \frac{(\Delta G)^{T_f,1}}{T_f} = (\Delta H)^{T_f,1} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

Or, à 1 bar,  $T = T_f = 1490$  K, il y a équilibre entre la fayalite pure et un liquide de même composition. On verra plus loin que la condition de cet équilibre est justement :

$$(\Delta G)^{T,P} = 0, \text{ soit ici } (\Delta G)^{T_f,1} = (\Delta G)^{1490,1} = 0$$

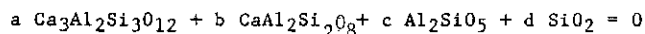


On aboutit donc à :

$$(\Delta G)^{T,1} = 92173 \left(1 - \frac{1}{1490}\right)$$

b) Equilibre grossulaire - anorthite - disthène - quartz

L'équilibre s'écrit :



Les équations de stoechiométrie sont :

$$(\text{Ca}) \quad 3a + b = 0$$

$$(\text{Al}) \quad 2a + 2b + 2c = 0$$

$$(\text{Si}) \quad 3a + 2b + c + d = 0$$

Il y a 4 inconnues et 3 équations. On peut donc choisir arbitrairement  $a = -1$ .  
(Ca) donne immédiatement  $b = 3$ , puis (Al) conduit à  $c = -2$  et enfin (Si) à  $d = -1$

$$3 \text{ An} - \text{G}_{\text{ros}} - 2 \text{ Ky} - \text{Q} = 0$$

On trouve dans ROBIE et al. (1978) les valeurs suivantes de  $\Delta G_f$  (en kJ) :

T K	ENTHALPIE LIBRE MOLAIRES (kJ) (convention 1) (à 1 bar)				$(\Delta G)^{T,1}$ kJ
	QUARTZ	DISTHENE	GROSSULAIRE	ANORTHITE	
298,15	- 856,29	- 2441,28	- 6294,92	- 4017,27	- 18,04
400	- 837,66	- 2389,68	- 6171,09	- 3939,98	- 31,83
500	- 819,40	- 2339,00	- 6049,78	- 3864,21	- 45,45
600	- 801,22	- 2288,52	- 5929,03	- 3788,76	- 58,99
700	- 783,18	- 2238,28	- 5808,94	- 3713,70	- 72,42
800	- 765,29	- 2188,28	- 5689,09	- 3638,88	- 85,70
900	- 747,57	- 2138,46	- 5569,54	- 3564,33	- 98,96
1000	- 729,98	- 2087,31	- 5448,79	- 3488,51	- 112,14

La valeur de  $(\Delta G)^{T,1}$  (colonne de droite du tableau ci-dessus) a été simplement calculée en utilisant la relation :

$$(\Delta G)^{T,1} = 3\Delta G_{\text{An}}^{T,1} - \Delta G_{\text{G}_{\text{ros}}}^{T,1} - 2\Delta G_{\text{Ky}}^{T,1} - \Delta G_{\text{Q}}^{T,1}$$

On trouve également dans ROBIE et al. (1978) les volumes molaires standard des 4 phases pures solides considérées (en J.bar<sup>-1</sup>) :

$$V_Q^\circ = 2,269 ; V_{K_{ya}}^\circ = 4,409 ; V_{G_{ros}}^\circ = 12,530 ; V_{An}^\circ = 10,079$$

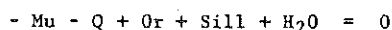
On en tire  $(\Delta V) = 3 V_{An}^\circ - V_{G_{ros}}^\circ - 2 V_{K_{ya}}^\circ - V_Q^\circ$ , et enfin :

$$(\Delta G)^{T,P} = (\Delta G)^{T,1} + (\Delta V)(P - 1) = (\Delta G)^{T,1} + 6,62 (P - 1)$$

Ainsi, à 800 K, 5 kbar par exemple,  $(\Delta G)^{800,5000} = -85700 + 6,62 \times 4999 = -52607$  J.

c) Equilibre muscovite - quartz - orthose - sillimanite (eau)

L'équilibre, bien connu, est :



Les valeurs de  $\Delta G_s^{T,1}$  (convention 1), en joules, peuvent être convenablement décrites par une expression quadratique :

$$\Delta G_s^{T,1} \sim a_s + b_s T + c_s T^2 \quad (\text{WEISBROD, non publié}).$$

Les volumes molaires  $V_1^\circ$  des solides en J.bar<sup>-1</sup> sont extraits de ROBIE et al. (1978).

	Q	Mu	Sill	Or	( $\Delta$ )
$a_s$	- 911415	- 5916304	- 2577287	- 3928644	( $\Delta a_s$ ) = 321788
$b_s$	186,655	1119,678	472,101	653,118	( $\Delta b_s$ ) = - 181,114
$c_s$	- 0,005193	0,096074	0,013207	0,060106	( $\Delta c_s$ ) = - 0,017568
$V_s$	2,269	14,071	4,990	10,905	( $\Delta V_1$ ) = - 0,445

Pour l'eau, les valeurs de a, b et c doivent être évaluées en fonction de la pression, par des expressions telles que :

$$a = A_a + B_a P + C_a P^2 + D_a P^3,$$

$$b = A_b + B_b + C_b P^2 + D_b P^3, \text{ etc.}$$

	A	B	C	D
$a_{H_2O}$	- 286769,1	2,9050075	- 0,000237063	$1,216607 \times 10^{-8}$
$b_{H_2O}$	176,9855945	- 0,00526842	$8,97968 \times 10^{-7}$	$-4,73053 \times 10^{-11}$
$c_{H_2O}$	- 0,030440067	$6,9818 \times 10^{-6}$	$- 9,929993 \times 10^{-10}$	$5,041662 \times 10^{-14}$

(Ces valeurs sont utilisables pour  $P > 2$  kbar)

On calcule ensuite  $\Delta a_s = a_{sill} + a_{or} - a_{mu} - a_Q$ , etc, puis

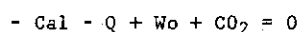
$\Delta a = a_s + a_{H_2O}$ ,  $\Delta b = \Delta b_s + b_{H_2O}$ , etc., et enfin :

$$(\Delta G)^{T,P} = (\Delta a) + (\Delta b) + T^2 (\Delta c) + (\Delta V_s) (P - 1).$$

Par exemple, on peut vérifier que l'on a  $(\Delta G)^{T,P} \sim 0 \pm 10$  J pour les couples (T,P) suivants : 878,5 K, 2000 bar ; 965,3 K, 5 kbar ; 1038,5 K, 8 kbar).

d) Equilibre calcite - quartz - wollastonite - (CO<sub>2</sub>)

L'équilibre s'écrit :



On trouve les données suivantes dans ROBIE et al. (1978) :

	QUARTZ	CALCITE	WOLLASTONITE	CO <sub>2</sub>
$\Delta H_f^{298,15,1}$ (kJ)	- 910,70	- 1207,37	- 1635,22	- 393,51
$S^{298,15,1}$ (J)	41,46	91,71	82,01	213,79
$\Delta G_f^{1000,1}$ (kJ)	- 729,98	- 950,30	- 1352,17	- 395,83
$V_s^*$ (J.bar <sup>-1</sup> )	2,269	3,693	3,993	

Les coefficients de fugacité de  $\text{CO}_2$  ont été déterminés par MELNIK (1972).

A = 1000 K, on trouve par exemple :

$$\begin{aligned} P = 1 \text{ kbar} : \gamma_{\text{CO}_2}^{1000,1000} &= 1,38, \text{ d'où immédiatement } f_{\text{CO}_2}^{1000,1000} = 1380 \text{ bar} \\ P = 10 \text{ kbar} : \gamma_{\text{CO}_2}^{1000,10000} &= 31,6, \quad " \quad f_{\text{CO}_2}^{1000,10000} = 316000 \text{ bar} \end{aligned}$$

On admettra que  $f_{\text{CO}_2}^{1000,1} \sim 1 \text{ bar}$

Calculons  $(\Delta G)^{1000,1}$  de deux manières différentes, afin de comparer les résultats :

- en tenant compte de  $(\Delta C_p)$  :  $(\Delta G)^{1000,1} = \sum \Delta G_f^{1000,1} = - 67720 \text{ J}$

- en supposant  $(\Delta C_p) \sim 0$  entre 298 et 1000 K. Il vient :

$$(\Delta G')^{1000,1} \sim (\Delta H)^{298,15,1} - 1000 (\Delta S)^{298,15,1}, \text{ soit :}$$

$$(\Delta G')^{1000,1} \sim \sum \Delta H_f^{298,15,1} - T \sum S^{298,15,1} = - 73290 \text{ J}$$

Sans être totalement prohibitif, le résultat obtenu en négligeant  $\Delta C_p$  s'écarte sensiblement (8 % de différence) de la valeur 67720 J, évidemment plus précise.

On peut maintenant calculer  $(\Delta G)^{1000,1000}$  et  $(\Delta G)^{1000,10000}$

$$(\Delta G)^{1000,P} = (\Delta G)^{1000,1} + RT \ln f^{1000,P} / f^{1000,1} + \Delta V_s (P - 1), \text{ soit :}$$

avec les données ci-dessus :

$$(\Delta G)^{1000,1000} = - 67720 + 8,314 \times 1000 \times \ln 1380 - 1,969 \times 999 = - 9578 \text{ J}$$

$$(\Delta G)^{1000,10000} = - 67720 + 8,314 \times 1000 \times \ln 316000 - 1,969 \times 9999 = 17876 \text{ J}$$

On notera que l'assimilation de  $\text{CO}_2$  à un gaz parfait ( $f = P$ ) aurait conduit aux résultats non significatifs (surtout à haute pression) suivants :

$$(\Delta G)^{1000,1000} = - 67720 + 8,314 \times 1000 \times \ln 1000 - 1,969 \times 999 = - 12156 \text{ J}$$

$$(\Delta G)^{1000,10000} = - 67720 + 8,314 \times 1000 \times \ln 10000 - 1,969 \times 9999 = - 10833 \text{ J}$$

## II - LES MELANGES OU SOLUTIONS

### II.A - DEFINITIONS

En ne considérant, comme on l'a fait jusqu'à présent, que des phases pures, à composition fixée et invariable, on a volontairement limité, de façon considérable, les domaines d'application du traitement thermodynamique. En effet, si quelques espèces naturelles sont effectivement assimilables à des phases pures (quartz  $\text{SiO}_2$ , pyrophyllite  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , andalousite-sillimanite-disthène  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), la plupart des minéraux - sans parler des phases fluides ! - sont des phases dont la composition est susceptible de varier entre certaines limites appelées pôles purs. Ces phases, parfaitement homogènes macroscopiquement parlant, sont généralement désignées par des vocables, tels que : mélanges, solutions (solides ou cristallines, liquides, aqueuses), etc.

Il convient de bien distinguer ces mélanges (parfois encore appelés mélanges chimiques, ou mélanges homogènes) des mélanges mécaniques (ou mélanges hétérogènes), qui ne sont rien d'autre que la juxtaposition, au sein d'un système, de phases différentes. En broyant une mole d'albite pure et une mole d'anorthite pure et en les mélangeant, on obtient un mélange mécanique des phases albite et anorthite, de composition globale  $\text{Ab}_{50}\text{An}_{50}$ . Par contre, un plagioclase de même composition est un mélange (chimique) ou solution solide des pôles purs (ou constituants) Ab et An.

La composition d'un mélange est décrite par la concentration, exprimée le plus souvent en fraction molaire, de chacun des pôles purs de ce mélange.

Par exemple, dans le plagioclase ci-dessus :

$$X_{\text{Ab}} = 0,5 \quad ; \quad X_{\text{An}} = 0,5$$

Parler d'une olivine à 15 % de fayalite équivaut à écrire pour cette olivine :  $X_{\text{Fo}} = 0,85$  ;  $X_{\text{Fa}} = 0,15$ . Un clinopyroxène dans le système  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  aura, par exemple, la composition suivante :  $X_{\text{Wo}} = 0,42$ ,  $X_{\text{En}} = 0,47$ ,  $X_{\text{Fs}} = 0,11$ , avec  $\text{Wo} = \text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{En} = \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fs} = \text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ . Remarquons aussi, dans ces derniers exemples que :

$$X_{Fa}^{ol} = \frac{Fe}{Fe+Mg} ; X_{Fo}^{ol} = \frac{Mg}{Fe+Mg} ; X_{Wo}^{cpx} = \frac{Ca}{Ca+Fe+Mg} ; X_{En}^{cpx} = \frac{Mg}{Ca+Fe+Mg} , \text{ etc.}$$

La molalité  $m$  (nombre de moles d'une constituant pour 1 kg de solvant) est souvent utilisée pour les solutions aqueuses.

D'une façon générale, on peut écrire pour un constituant (ou pôle pur)  $i$  d'un mélange :

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} ; m_i = \frac{n_i}{n_s M_s} , \text{ avec}$$

$X_i$  = fraction molaire de  $i$  dans le mélange

$m_i$  = molalité de  $i$  dans le mélange

$n_i$  = nombre de moles de  $i$  dans  $\sum_i n_i$  moles de mélange

$n_s$  = nombre de moles du solvant

$M_s$  = masse molaire du solvant

On notera en passant que  $\sum_i X_i = 1$

## II.B - PARTICULARITES DES MELANGES

### II.B.1 - Grandeurs de mélange ; grandeurs molaires partielles

Considérons un mélange mécanique de  $n_{Ab}$  moles de phase albite pure et de  $n_{An}$  moles de phase anorthite pure. Le mélange mécanique comporte donc en tout  $n_{Ab} + n_{An}$  moles. Appelons  $J_{Ab}^{\circ}$  une grandeur molaire thermodynamique quelconque de l'albite (enthalpie, entropie, enthalpie libre, volume ...) et  $J_{An}^{\circ}$  la même grandeur pour l'anorthite. La valeur de  $J$  pour le mélange mécanique vaut évidemment (additivité des grandeurs thermodynamiques) :

$J_{MM} = n_{Ab} J_{Ab} + n_{An} J_{An}$ , et en considérant une "mole" de mélange :

$$J_{MM}^{\circ} = \frac{n_{Ab}}{n_{Ab} + n_{An}} J_{Ab}^{\circ} + \frac{n_{An}}{n_{Ab} + n_{An}} J_{An}^{\circ} = X_{Ab} J_{Ab}^{\circ} + X_{An} J_{An}^{\circ}$$

Considérons maintenant une mole de plagioclase (mélange chimique) de composition  $Ab_{X_{Ab}} An_{X_{An}}$  identique à celle du mélange mécanique ci-dessus, et mesurons la grandeur  $J$ . On constate que la relation trouvée pour le mélange mécanique n'est plus valable :

$$J_{MC}^{\circ} \neq X_{Ab} J_{Ab}^{\circ} + X_{An} J_{An}^{\circ}$$

La différence  $\Delta J_M^\bullet = J_{MC}^\bullet - J_{MM}^\bullet$  est la grandeur molaire de mélange.

Quoique la grandeur  $J$  ne soit donc pas intégralement conservée lorsqu'on passe du mélange mécanique  $Ab + An$  au plagioclase de même composition, on peut toujours définir des grandeurs molaires fictives  $\bar{J}_{Ab}$  et  $\bar{J}_{An}$  telles que :

$$J_{MC}^\bullet = X_{Ab} \bar{J}_{Ab} + X_{An} \bar{J}_{An}, \text{ avec, bien entendu :}$$

$$\bar{J}_{Ab} \neq J_{Ab}^\bullet \text{ et/ou } \bar{J}_{An} \neq J_{An}^\bullet$$

$\bar{J}_{Ab}$  et  $\bar{J}_{An}$  sont les grandeurs molaires partielles de  $Ab$  et  $An$  dans le mélange considéré. Contrairement à  $J_{Ab}$  et  $J_{An}$  qui ne dépendent que de  $T$  et  $P$ ,  $\bar{J}_{Ab}$  et  $\bar{J}_{An}$  dépendent en outre de la composition du mélange, avec les valeurs aux limites :

$$\bar{J}_{Ab} = J_{Ab}^\bullet \text{ pour } X_{Ab} = 1 \text{ et } \bar{J}_{An} = J_{An}^\bullet \text{ pour } X_{An} = 1$$

Les variations des grandeurs molaires partielles des divers pôles purs qui participent à un mélange sont liées entre elles par la relation de GIBBS-DUHEM :

$$(26) \quad \sum_i X_i d\bar{J}_i = \frac{\partial J}{\partial T} dT + \frac{\partial J}{\partial P} dP, \text{ soit pour un plagioclase à } T \text{ et } P \text{ donnés :}$$

$$X_{Ab} d\bar{J}_{Ab} + X_{An} d\bar{J}_{An} = 0$$

Parmi les grandeurs molaires partielles, celle relative au potentiel thermodynamique (c'est-à-dire l'enthalpie libre  $G$  en ce qui nous concerne) risque d'avoir une importance considérable ; aussi lui a-t-on donné un symbole et un nom particuliers : le potentiel chimique

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

On écrira donc pour une mole de plagioclase :

$$G^\bullet = X_{Ab} \mu_{Ab} + X_{An} \mu_{An} . \text{ Très généralement :}$$

$$(27) \quad J_{MC}^\bullet = \sum_i X_i \bar{J}_i ; \quad (28) \quad G_{MC}^\bullet = \sum_i X_i \mu_i$$

Théoriquement, les résultats que l'on vient d'établir ( $J_{MC}^\bullet \neq J_{MM}^\bullet$ ,  $\Delta J_M^\bullet \neq 0$ ,  $J_i \neq \bar{J}_i$  ...) sont tout à fait généraux et concernent toutes les fonctions thermodynamiques additives : rappelons par exemple la réduction de volume  $\Delta V_M < 0$  qui accompagne le mélange eau-alcool, le dégagement de chaleur  $\Delta H_M < 0$  du mélange eau

acide sulfurique, etc. En pratique, pourtant, les cas sont nombreux pour lesquels ces phénomènes sont négligeables, et où l'on peut poser  $J_{MC}^* = J_{MM}^*$ ,  $\Delta J_M^* = 0$ ,  $J_i^* = J_i$ , etc. Toutefois, il est deux fonctions pour lesquelles cette approximation n'est, en aucun cas, valable : l'entropie, et, par voie de conséquence, l'enthalpie libre.

## II.B.2 - Entropie de configuration

La thermodynamique classique ne s'intéresse qu'aux propriétés directement observables et mesurables des systèmes et de leurs évolutions : on dit qu'elle concerne les états macroscopiques. Une phase pure, de structure et composition déterminées, correspond à un état macroscopique unique. Mais si on affine l'échelle d'observation jusqu'au niveau de la répartition des atomes, on s'aperçoit qu'à un état macroscopique donné peuvent correspondre plusieurs états "microscopiques" ou configurations.

Dans un cristal de halite, par exemple, il y a un seul mode possible d'arrangement des ions  $Na^+$  et  $Cl^-$ , autrement dit, une seule configuration (Fig. 1a). Il en est de même d'un cristal de microcline purement potassique parfaitement ordonné, avec l'aluminium dans le plus large - toujours le même - des sites tétraédriques, et les trois Si dans les trois autres sites tétraédriques. Par contre, une sanidine, également purement potassique, est plus "désordonnée" en ce qui concerne la répartition de Al et Si dans les sites IV (l'aluminium n'est pas obligatoirement toujours affecté au même tétraèdre) : ce minéral possède donc plusieurs configurations.

Na	Cl	Na	Cl	Na	Cl
Cl	Na	Cl	Na	Cl	Na
Na	Cl	Na	Cl	Na	Cl
Cl	Na	Cl	Na	Cl	Na
Na	Cl	Na	Cl	Na	Cl
Cl	Na	Cl	Na	Cl	Na

a

Na	Cl	Na	Cl	K	Cl
Cl	Na	Cl	K	Cl	K
Na	Cl	Na	Cl	K	Cl
Cl	Na	Cl	K	Cl	K
Na	Cl	Na	Cl	K	Cl
Cl	Na	Cl	K	Cl	K

b

K	Cl	Na	Cl	K	Cl
Cl	Na	Cl	K	Cl	Na
K	Cl	Na	Cl	K	Cl
Cl	Na	Cl	K	Cl	Na
K	Cl	Na	Cl	K	Cl
Cl	Na	Cl	K	Cl	Na

c

Na	Cl	K	Cl	Na	Cl
Cl	K	Cl	Na	Cl	K
Na	Cl	Na	Cl	Na	Cl
Cl	K	Cl	K	Cl	K
K	Cl	K	Cl	Na	Cl
Cl	Na	Cl	Na	Cl	K

d

Fig. 1 : Quelques configurations possibles de (Na, K)Cl.



Considérons maintenant un chlorure alcalin de composition  $\text{Na}_{0,5} \text{K}_{0,5} \text{Cl}$  (ou  $\text{Hal}_{0,5} \text{Syl}_{0,5}$ ). C'est une solution solide, qui possède de très nombreuses configurations dont les fig. 1b à d donnent trois exemples.

Ce résultat est très important et peut être généralisé : tout mélange (ou solution) possède obligatoirement plusieurs configurations, même si chacun des pôles purs qui le constituent n'en possède qu'une.

L'entropie que nous avons déjà utilisée résulte essentiellement des effets thermiques. On la nomme entropie calorimétrique  $S_Q$  ; elle est nulle au zéro absolu. Lorsque la phase (état macroscopique) comporte plusieurs configurations, il s'y ajoute un autre terme, dit entropie de configuration  $S_c$  :

$$(29) \quad S = S_Q + S_c$$

La valeur de  $S_c$  est donnée par la relation de BOLTZMANN :

$$(30) \quad S_c = k \ln q$$

$q$  est le nombre de configurations,  $k$  est la constante de BOLTZMANN :  $k = R/N_0$  avec :

$$R = \text{constante des gaz parfaits} = 8,314 \text{ JK}^{-1} ; N_0 = \text{nombre d'Avogadro} = 6,0225 \times 10^{23}$$

Pour  $\text{NaCl}$  (halite) pur,  $\text{KCl}$  (sylvite) pur, un microcline pur totalement ordonné, on a  $q = 1$  et donc  $S_c = 0$ ,  $S = S_Q$ . Pour la sanidine pure, le cristal  $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$  et, plus généralement, pour toute phase susceptible de présenter un état structural de désordre et/ou formée par un mélange, on a  $q > 1$  et par conséquent  $S_c > 0$ .

Le mélange mécanique  $X_s$  sylvite +  $X_h$  halite a une entropie molaire totale

$$\begin{aligned} S_{MM}^{\circ} &= X_s S_s^{\circ} + X_h S_h^{\circ} \\ &= X_s (S_{sQ}^{\circ} + S_{ss}^{\circ}) + X_h (S_{hQ}^{\circ} + S_{hc}^{\circ}) \\ &= X_s S_{sQ}^{\circ} + X_h S_{hQ}^{\circ} \end{aligned}$$

Par contre, pour le cristal  $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$  de même composition, on a :

$$\begin{aligned} S_{MC}^{\circ} &= X_s S_{sQ}^{\circ} + X_h S_{hQ}^{\circ} + S_c^{\circ}, \text{ avec par conséquent :} \\ \Delta S_M^{\circ} &= S_c^{\circ} \end{aligned}$$

### II.B.3 - Entropie et enthalpie libre des mélanges

#### a) Valeur de l'entropie de configuration

Considérons une structure (cristalline) comportant  $j$  types distincts (discernables) de sites. Chaque type de site est présent dans cette structure à raison de  $\nu_j$  exemplaires par mole. Supposons qu'un type de site donné puisse être occupé par  $i$  espèces différentes d'atomes (ou ions). Supposons enfin, et ceci est très important, que l'occupation d'un type  $j$  de site par les  $i$  espèces atomiques ou ioniques qui le concernent, s'effectue de façon totalement aléatoire.

Soit  $X_i^j$  la fonction atomique de l'atome  $i$  dans le site  $j$ . On démontre que l'entropie molaire de configuration de cette structure vaut :

$$(31) \quad S_c = - R \sum_j \nu_j \sum_i X_i^j \ln X_i^j$$

Il faut ajouter à cette expression les relations suivantes qui traduisent la stoechiométrie de la phase :

$$\sum_i X_i^j = 1 \quad \text{et} \quad \sum_j \nu_j X_i^j = n_i \quad (\text{nombre total de } i \text{ dans une mole de la phase}).$$

Les exemples suivants sont suffisamment explicites pour se passer de commentaires

. Microcline triclinique : 4 sites tétraédriques distincts ( $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{1M}$ ,  $T_{2M}$ ), un exemplaire de chaque. Deux espèces atomiques concernées, Si et Al.

$$S_c = - R \left[ X_{Al}^{T_{10}} \ln X_{Al}^{T_{10}} + X_{Si}^{T_{10}} \ln X_{Si}^{T_{10}} + X_{Al}^{T_{20}} \ln X_{Al}^{T_{20}} + X_{Si}^{T_{20}} \ln X_{Si}^{T_{20}} + X_{Al}^{T_{1M}} \ln X_{Al}^{T_{1M}} + X_{Si}^{T_{1M}} \ln X_{Si}^{T_{1M}} + X_{Al}^{T_{2M}} \ln X_{Al}^{T_{2M}} + X_{Si}^{T_{2M}} \ln X_{Si}^{T_{2M}} \right]$$

Avec les relations supplémentaires suivantes :

$$X_{Si}^j = 1 - X_{Al}^j \quad ; \quad X_{Al}^{T_{10}} + X_{Al}^{T_{20}} + X_{Al}^{T_{1M}} + X_{Al}^{T_{2M}} = 1.$$

On retrouve bien, pour la structure totalement ordonnée (Al entièrement dans un seul site, les 3 Si dans les 3 autres),  $S_c = 0$ . La structure la plus désordonnée correspond à  $X_{Al}^j = 0,25$  et  $X_{Si}^j = 0,75$ . L'entropie de configuration correspondante vaut alors :

$$S_c = - 4 R (0,25 \ln 0,25 + 0,75 \ln 0,75) = 18,7 \text{ JK}^{-1}$$

. Sanidine monoclinique : 2 sites tétraédriques distincts ( $T_1$  et  $T_2$ ), deux exemplaires de chaque. Si et Al concernés.

$$S_c^* = - R \left[ 2(X_{Al}^{T_1} \ln X_{Al}^{T_1} + X_{Al}^{T_1} \ln X_{Al}^{T_1}) + 2(X_{Al}^{T_2} \ln X_{Al}^{T_2} + X_{Al}^{T_2} \ln X_{Al}^{T_2}) \right].$$

$$X_{Si}^{T_1} = 1 - X_{Al}^{T_1} ; \quad X_{Si}^{T_2} = 1 - X_{Al}^{T_2} \quad X_{Al}^{T_2} = 0,5 - X_{Al}^{T_1}$$

Compte tenu de ces trois dernières relations, et en posant

$$X_{Si}^{T_1} = Z, \text{ il vient :}$$

$$X_{Si}^{T_1} = 1 - Z, \quad X_{Al}^{T_2} = \frac{1}{2} - Z, \quad X_{Si}^{T_2} = \frac{1}{2} + Z, \text{ d'où :}$$

$$S_c^* = - 2 R \left[ Z \ln Z + (1-Z) \ln (1-Z) + (0,5-Z) \ln (0,5-Z) + (0,5+Z) \ln (0,5+Z) \right].$$

L'entropie de configuration maximale ( $Z = 1/4$ ) vaut toujours  $18,7 \text{ JK}^{-1}$ . Sa valeur minimale ( $Z = 1/2$ ) n'est ici plus nulle, et vaut :

$$S_c^* \text{ min} = - 2 R \ln 0,5 = 11,5 \text{ JK}^{-1}.$$

. Olivine (Mg, Fe)<sub>2</sub> SiO<sub>4</sub>. On suppose que les deux sites octaédriques sont identiques : il n'y a donc qu'un type de site, présent à 2 exemplaires.

$$S_c^* = - 2 R \left[ X_{Mg} \ln X_{Mg} + X_{Fe} \ln X_{Fe} \right], \text{ ou avec}$$

$$X_{Fe} = X_{Fa} \text{ et } X_{Mg} = 1 - X_{Fa} :$$

$$S_c^* = - 2 R \left[ X_{Fa} \ln X_{Fa} + (1-X_{Fa}) \ln (1-X_{Fa}) \right]$$

Pour une olivine à 20 % de fayalite ( $X_{Fa} = 0,2$ ), on trouve :

$$S_c^* = - 2 \times 8,314 \left[ 0,2 \ln 0,2 + 0,8 \ln 0,8 \right] = - 8,3 \text{ JK}^{-1}.$$

. Pyroxène (Ca, Mg, Fe) (Mg, Fe) Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Un site octaédrique (Mg, Fe) et un site cubique (Ca, Mg, Fe).

$$S_c^* = - R \left[ X_{Ca}^{VIII} \ln X_{Ca}^{VIII} + X_{Fe}^{VIII} \ln X_{Fe}^{VIII} + X_{Mg}^{VIII} \ln X_{Mg}^{VIII} + X_{Fe}^{VI} \ln X_{Fe}^{VI} + X_{Mg}^{VI} \ln X_{Mg}^{VI} \right]$$

Compte tenu des impératifs de la stoechiométrie, on démontre facilement les relations suivantes :

$$X_{Ca}^{VIII} = 2 X_{Wo} ; X_{Fe}^{VI} + X_{Fe}^{VIII} = 2 X_{Fs} ;$$

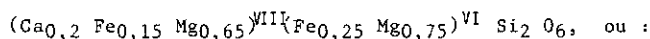
$$X_{Mg}^{VI} = 1 - X_{Fe}^{VI} ; X_{Mg}^{VIII} = 1 - X_{Fe}^{VIII} - X_{Ca}^{VIII}$$

$X_{Wo}$ ,  $X_{Fs}$  et  $X_{En} = 1 - X_{Wo} - X_{Fs}$  sont les fractions molaires des trois pôles purs  $Ca_2 Si_2 O_6$  ( $Wo$ ),  $Fe_2 Si_2 O_6$  ( $Fs$ ) et  $Mg_2 Si_2 O_6$  ( $En$ ). On voit que, pour calculer l'entropie de configuration d'un pyroxène (substitution d'ites "multisites"), il faut connaître non seulement la composition globale du pyroxène, mais aussi la répartition des espèces Mg et Fe entre le site VI et le site VIII. Si l'on pose par exemple  $K = X_{Fe}^{VIII} / X_{Fe}^{VI}$ , on aboutit à :

$$X_{Fe}^{VI} = \frac{2 X_{Fs}}{1 + K} \quad X_{Fe}^{VIII} = \frac{2 K X_{Fs}}{1 + K}$$

Un orthopyroxène de composition globale  $Ca_{0,2} Fe_{0,4} Mg_{1,4} Si_2 O_6$

(ou  $Wo_{0,1} Fs_{0,2} En_{0,7}$ ) et pour lequel  $K = 0,6$  a donc pour formule structurale :



$$X_{Ca}^{VIII} = 0,20, X_{Fe}^{VIII} = 0,15, X_{Mg}^{VIII} = 0,65, X_{Fe}^{VI} = 0,25, X_{Fe}^{VIII} = 0,75$$

$$S_c = 12 JK^{-1}$$

. Plagioclase  $(Na, Ca)^{XII} (Si, Al)^{IV} AlSi_2 O_8$ . Strictement parlant, cette formule structurale n'est pas correcte. Nous lui donnons cette forme en postulant (ce qui est faux en réalité) que la substitution Si-Al s'effectue dans un (toujours le même) des quatre tétraèdres, autrement dit que la structure des pôles purs Ab et An est parfaitement ordonnée.

Si on utilise brutalement la relation générale, l'entropie de configuration vaut donc :

$$S_c = - R \left[ X_{Ca}^{XII} \ln X_{Ca}^{XII} + X_{Na}^{XII} \ln X_{Na}^{XII} + X_{Al}^{IV} \ln X_{Al}^{IV} + X_{Si}^{IV} \ln X_{Si}^{IV} \right]$$

On remarquera que  $X_{Na}^{XII} = 1 - X_{Ca}^{XII}$ ,  $X_{Si}^{IV} = 1 - X_{Al}^{IV}$ , et surtout que :

$$X_{Al}^{IV} = X_{Ca}^{XII} = X_{An} \text{ (équilibre global des charges).}$$

Il vient donc :

$$S_c^{\circ} = - 2 R \left[ X_{An} \ln X_{An} + (1 - X_{An}) \ln (1 - X_{An}) \right]$$

Cette écriture suppose que les substitutions Al-Si dans le tétraèdre sont totalement indépendantes des substitutions Ca-Na dans le site XII. Or, pour des raisons d'équilibre de charges à courte distance, cette hypothèse est très contestable. A la limite, on peut même concevoir que les deux sont strictement liées, la substitution Al-Si se conformant exactement à la substitution Ca-Na :

$$S_c = - R \left[ X_{Ca}^{XII} \ln X_{Ca}^{XII} + X_{Na}^{XII} \ln X_{Na}^{XII} \right] = - R \left[ X_{Al}^{IV} \ln X_{Al}^{IV} + X_{Si}^{IV} \ln X_{Si}^{IV} \right] = - R \left[ X_{An} \ln X_{An} + (1 - X_{An}) \ln (1 - X_{An}) \right]$$

#### Remarques importantes

\* Rappelons que les expressions et valeurs de  $S_c$  données dans les exemples ci-dessus impliquent une distribution totalement aléatoire des espèces atomiques ou ioniques dans chaque type de site. On sait que cette hypothèse n'est pas vérifiée pour de nombreuses phases minérales.

\* Les exemples ci-dessus, et en particulier les deux derniers, montrent bien la nécessité d'une très bonne connaissance de la structure et de la cristallographie des phases minérales.

#### b) Enthalpie libre des mélanges. Potentiel chimique

On peut toujours écrire l'enthalpie libre molaire  $G_{MC}^{\circ}$  d'un mélange ( $i$  constituants) sous la forme :

$$G_{MC}^{\circ} = G_{MM}^{\circ} + \Delta G_M^{\circ}, \text{ avec bien entendu :}$$

$$\begin{aligned} G_{MM}^{\circ} &= \sum_i X_i G_i^{\circ} \\ &= \sum_i X_i H_i^{\circ} - T \sum_i X_i S_i^{\circ} \\ &= \sum_i X_i H_i^{\circ T, P_0} - T \sum_i X_i S_i^{\circ T, P_0} + \int_{P_0}^P \sum_i X_i V_i^{\circ} dP, \text{ et :} \\ \Delta G_M^{\circ} &= \Delta H_M^{\circ} - T \Delta S_M^{\circ} \\ &= \Delta H_M^{\circ T, P_0} - T \Delta S_M^{\circ T, P_0} + \int_{P_0}^P \Delta V_M^{\circ} dP \end{aligned}$$

On peut également utiliser la relation :

$$G_{MC}^{\circ} = \sum_i x_i \mu_i$$

En utilisant la relation de GIBBS-DUHEM, on peut démontrer que :

$$\begin{aligned} \mu_i &= G_{MC}^{\circ} - \sum_{j \neq i} x_j \frac{\partial G_{MC}^{\circ}}{\partial x_j}, \text{ puis avec } G_{MC} = G_{MM} + \Delta G_M \\ (32) \quad \mu_i &= G_i^{\circ} + \Delta G_M^{\circ} - \sum_{j \neq i} x_j \frac{\partial \Delta G_M^{\circ}}{\partial x_j} \end{aligned}$$

#### II.B.4 - Le mélange idéal

Par définition, on appelle mélange (ou solution) idéal(e), tout mélange qui répond aux normes suivantes :

a) L'énergie interne  $\Delta U_M$  et le volume  $\Delta V_M$  (et donc aussi l'enthalpie  $\Delta H_M$ , puisque  $\Delta H_M = \Delta U_M + P \Delta V_M$ ) de mélange sont nuls. En d'autres termes, on a donc :

$$H_{MC} = H_{MM}, \quad V_{MC} = V_{MM}, \quad \bar{H}_i = H_i \quad \text{et} \quad \bar{V}_i = V_i.$$

b) L'entropie de mélange  $\Delta S_M$  est la seule entropie de configuration du mélange, en supposant une répartition totalement aléatoire des espèces substituées dans les sites considérés :

$$\Delta S_M^{\circ} = S_c^{\circ} = -R \sum_j v_j \sum_i x_i^j \ln x_i^j$$

Puisque  $\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M$  et que  $\Delta H_M = 0$ , on a aussi :

$$\begin{aligned} \Delta G_M^{\circ} &= -T S_c^{\circ}, \text{ soit :} \\ \Delta G_M^{\circ} &= RT \sum_j v_j \sum_i x_i^j \ln x_i^j \end{aligned}$$

On en tire facilement (relation 32) la valeur du potentiel chimique d'un constituant quelconque  $i$  d'un mélange idéal à un seul type de site (mélange idéal monosite) :

$$(33) \quad \mu_i = G_i^{\circ} + v_i RT \ln x_i$$

Pour une simple raison d'homogénéité d'écriture, on pose souvent

$$G_i^* = \mu_i^*, \text{ d'où}$$

$$(33') \quad \boxed{\mu_i = \mu_i^* + \nu RT \ln X_i}$$

.  $\mu_i$  est le potentiel chimique du constituant (pôle pur)  $i$  dans la phase mélange,

.  $\mu_i^* = G_i^*$  est l'enthalpie libre molaire de la phase lorsqu'elle ne contient que  $i$  (pôle pur),

.  $X_i$  est la fraction molaire de  $i$  dans la phase,

.  $\nu$  est le nombre des sites (supposés tous identiques) dans une mole de la phase.

En supposant que les mélanges suivants sont monosites idéaux, on aura par exemple :

\* Diopside  $\text{Ca (Mg, Fe) Si}_2\text{O}_6$  ;  $\nu = 1$  (site VI) :

$$\mu_{D_i} = G_{D_i}^* + RT \ln X_{D_i} = G_{D_i}^* + RT \ln (1 - X_{Hd}) = \mu_{D_i}^* + RT \ln (1 - X_{Hd})$$

$$\mu_{Hd} = \mu_{Hd}^* + RT \ln X_{Hd}$$

\* Plagioclase, en supposant (voir plus haut) un mélange idéal de type monosite  $(\text{Ca, Na})(\text{Al, Si}) \text{Al Si}_2\text{O}_8$  ;  $\nu = 1$  (site XII ou site IV) :

$$\mu_{An} = \mu_{An}^* + RT \ln X_{An}$$

$$\mu_{Ab} = \mu_{Ab}^* + RT \ln (1 - X_{An})$$

\* Olivine  $(\text{Mg, Fe})_2 \text{SiO}_4$  ;  $\nu = 2$  (sites VI, supposés identiques) :

$$\mu_{Fa} = \mu_{Fa}^* + 2 RT \ln X_{Fa}$$

$$\mu_{Fo} = \mu_{Fo}^* + 2 RT \ln (1 - X_{Fa})$$

\* Biotite  $\text{K(Mg, Fe)}_3 \text{AlSi}_3\text{O}_{10} (\text{OH})_2$  ;  $\nu = 3$  (sites VI, supposés identiques) :

$$\mu_{Ann} = \mu_{Ann}^* + 3 RT \ln X_{Ann}$$

$$\mu_{phl} = \mu_{phl}^* + 3 RT \ln (1 - X_{phl})$$

\* Grenat  $(\text{Mg, Fe, Mn})_3 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{12}$  ;  $\nu = 3$  (sites VI, supposés identiques)

$$\mu_{\text{Alm}} = \mu_{\text{Alm}}^{\circ} + 3 \text{ RT Ln } X_{\text{Alm}}$$

$$\mu_{\text{pyr}} = \mu_{\text{pyr}}^{\circ} + 3 \text{ RT Ln } X_{\text{pyr}}$$

$$\mu_{\text{spe}} = \mu_{\text{spe}}^{\circ} + 3 \text{ RT Ln } X_{\text{spe}} = \mu_{\text{spe}}^{\circ} + 3 \text{ RT Ln } (1 - X_{\text{Alm}} - X_{\text{pyr}})$$

#### Remarque importante

Dans la relation

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + \nu \text{ RT Ln } X_i = G_i^{\circ} + \nu \text{ RT Ln } X_i ,$$

on retrouve, comme il se doit,  $\mu_i = \mu_i^{\circ} = G_i^{\circ}$  lorsque  $X_i = 1$  (phase pure, formée du seul constituant i).

Parce qu'un mélange donné peut n'être idéal que dans un domaine limité de ses compositions, cette écriture n'est pas toujours la plus pratique, en particulier pour des constituants qui, pour des raisons cristallographiques, ne peuvent participer au mélange qu'à faibles teneurs (éléments en traces par exemple). Faire tendre  $X_i$  d'un tel constituant vers 1 n'a alors guère de sens, non plus par conséquent que l'égalité limite  $\mu_i = \mu_i^{\circ} = G_i^{\circ}$ .

On utilise alors une autre convention, basée (voir plus bas) sur la "loi de HENRY" :

$$(34) \quad \mu_i = \mu_i^{\circ} + \nu \text{ RT Ln } X_i \text{ (avec les fractions molaires), ou :}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + \nu \text{ RT Ln } m_i \text{ (avec les molalités).}$$

Les enthalpies libres  $\mu_i^*$ ,  $\mu_i^{\circ}$ ,  $\mu_i^{\circ}$  sont les potentiels chimiques de référence. Contrairement à  $\mu_i^*$ ,  $\mu_i^{\circ}$  et  $\mu_i^{\circ}$  ne sont pas l'enthalpie libre molaire de la phase pure formée de i seul. On désigne souvent les potentiels chimiques de référence par le symbole générique  $\mu_i^*$ . Ce sont des quantités indépendantes de la composition du mélange, mais bien entendu dépendantes de T et P, selon :

$$\partial \mu_i^* / \partial T = - S_i^* \quad ; \quad \partial (\mu_i^* / T) / \partial T = - H_i^* / T^2 \quad ;$$

$$\partial \mu_i^* / \partial P = v_i^*$$



## II.C - MELANGES REELS

### II.C.1 - Formulation générale des mélanges réels

Le plus souvent, les mélanges réels sont décrits par la prise en charge de leur écart à l'idéalité. Deux types de formulation sont généralement employés, qui tiennent compte des lois des solutions très diluées.

#### II.C.1.a - Solutions très diluées ; lois de RAOULT et HENRY

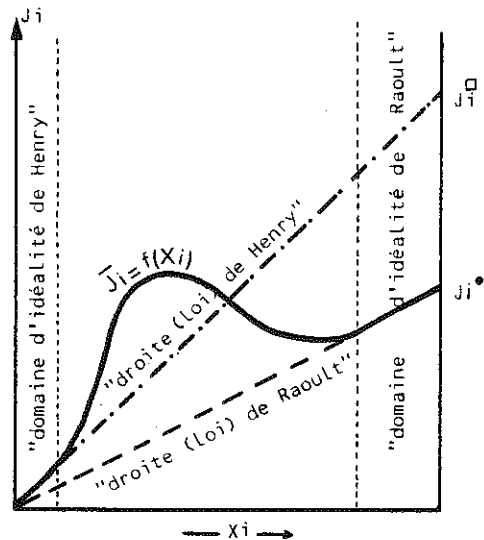
Considérons un mélange et une propriété (fonction) thermodynamique  $J_i$  d'un constituant  $i$  du mélange, tel que le volume, l'enthalpie ... La figure 2 montre la variation de  $J_i$  en fonction de la concentration  $X_i$ , à T et P donnés :

- en supposant le mélange idéal (ligne discontinue),
- en considérant le mélange réel (ligne continue).

Fig. 2 - Comportement des solutions très diluées.

Entre les deux domaines (dits "de RAOULT" et "de HENRY") de validité du mélange idéal, se place le domaine des mélanges réels.

L'écart vertical entre la valeur réelle de  $J$  et sa valeur donnée par la droite de RAOULT ( $J_i = X_i J_i^0$ ) ou celle de HENRY ( $J_i = X_i \bar{J}_i$ ) matérialise l'écart à l'idéalité du mélange.



Il est clair que pour  $X_i$  voisin de 1, donc lorsque la phase est quasi-pure (en d'autres termes, lorsque les autres constituants du mélange sont très dilués) la valeur  $J_i$  du mélange réel et sa dérivée  $\partial J_i / \partial X_i$  se confondent avec celles du mélange idéal (fictif) correspondant (la courbe  $J_i$  du mélange réel est pratiquement confondue avec sa tangente au point  $X_i = 1$ , c'est-à-dire avec la courbe du mélange idéal). On peut donc écrire, dans ce domaine restreint de composition :

$$J_i = X_i \bar{J}_i^*, \text{ d'où } \bar{J}_i = \bar{J}_i^*$$

On remarque que, dans cette situation,  $i$  joue le rôle de "solvant" vis-à-vis des autres constituants du mélange. Le résultat obtenu fait l'objet de la loi de RAOULT :

"Le solvant quasi-pur d'une solution très diluée obéit au modèle du mélange idéal, avec pour états de référence, ses grandeurs molaires réelles lorsqu'il est absolument pur". En particulier, pour le "solvant" d'un mélange monosite :

$$\mu_i = \mu_i^* + \nu RT \ln X_i, \text{ avec } \mu_i^* = \mu_i^* = G_i^*$$

De l'autre côté, lorsque  $X_i$  est proche de 0 ( $i$  joue alors le rôle d'un soluté à très faible concentration), on voit que, là encore, la courbe  $J_i$  du mélange réel est pratiquement confondue avec sa tangente à l'origine (courbe en trait mixte, Fig. 2). On peut donc écrire dans ce domaine restreint de composition :

$$J_i = X_i J_i^o, \text{ d'où } \bar{J}_i = J_i^o \text{ avec } J_i^o \neq J_i^*$$

La quantité  $J_i^o$  n'a d'autre définition que l'ordonnée, pour  $X_i = 1$ , de la tangente à l'origine de la courbe  $J_i = f(X_i)$ .

Pour un soluté  $i$ , très dilué, d'un mélange monosite :

$$\mu_i = \mu_i^* + \nu RT \ln X_i, \text{ avec } \mu_i^* = \mu_i^o \neq G_i^*$$

Ces résultats font l'objet de la loi de HENRY :

"Les solutés, à faible concentration, d'une solution très diluée, obéissent au modèle du mélange idéal, avec pour états de référence, des grandeurs molaires fictives dites "de HENRY" ".

Parce qu'il n'y a pas proportionnalité entre l'échelle des fractions molaires et celle des molalités, les grandeurs molaires de HENRY ne sont pas exactement les mêmes dans les deux cas. On utilisera donc aussi les relations semblables :

$$J_i = m_i J_i^\circ, \text{ d'où } J_i = J_i^\circ$$

$$\mu_i = \mu_i^* + \nu RT \ln m_i, \text{ avec } \mu_i^* = \mu_i^\circ$$

## II.C.1.b - Fonctions d'excès

On écrit simplement pour une grandeur J quelconque :

$$J^* = J_{id}^* + J_{ex}^*$$

$J_{id}^*$  est la valeur qu'aurait J si le mélange était idéal.  $J_{ex}^*$  est la fonction d'excès correspondante.

Pour un mélange binaire monosite, on a ainsi :

$$\begin{aligned} \cdot V_{id}^* &= V_{MM}^* = X_1 V_1^* + X_2 V_2^* ; V^* = V_{id}^* + V_{ex}^* = X_1 V_1^* + X_2 V_2^* + V_{ex}^* \\ \cdot \Delta H_{id}^* &= \Delta H_{MM}^* = X_1 \Delta H_1^* + X_2 \Delta H_2^* ; \Delta H^* = \Delta H_{id}^* + \Delta H_{ex}^* = X_1 \Delta H_1^* + X_2 \Delta H_2^* + \Delta H_{ex}^* \\ \cdot S_{id}^* &= S_{MM}^* - \nu R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \\ &= X_1 S_1^* + X_2 S_2^* - \nu R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \\ S^* &= S_{id}^* + S_{ex}^* \\ \cdot G_{id}^* &= G_{MM}^* = X_1 G_1^* + X_2 G_2^* + \nu RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \\ G^* &= G_{id}^* + G_{ex}^* \end{aligned}$$

On peut avoir besoin des relations habituelles :

$$\begin{aligned} G_{ex} &= H_{ex} - T S_{ex} ; \partial G_{ex} / \partial T = - S_{ex} ; \partial G_{ex} / \partial P = V_{ex} ; \\ M_{1ex} &= \partial G_{ex} / \partial X_2 = X_2 \frac{\partial G_{ex}}{\partial X_2}, \text{ etc.} \end{aligned}$$

On exprime souvent les fonctions d'excès par des formules semi-empiriques, le type développement polynomial. Une des plus utilisée est celle de MARGULES, qui s'écrit pour un mélange binaire :

$$(37) \quad J_{ex} = X_1 X_2 \left[ W_J + W_J' (X_2 - X_1) + W_J'' (X_2 - X_1)^2 + W_J''' (X_2 - X_1)^3 + \dots \right]$$

Les coefficients  $W_J$  sont les coefficients de MARGULES. Ils ont la même dimension que  $J$  et dépendent de  $T$  et  $P$ , mais pas de  $X$ . Bien entendu, lorsque  $W$ ,  $W'$ ,  $W''$  ... sont nuls, on retrouve  $J_{ex} = 0$  et le mélange est idéal.

On démontre facilement que :

$$W_G = W_H - T W_S ; \quad \partial W_G / \partial T = - W_S ; \quad \partial W_G / \partial P = W_V, \text{ etc.}$$

## II.C.1.c - Activités, coefficients d'activité

De même que l'on a défini pour les fluides réels une sorte de pression fictive, la fugacité  $f$ , on peut exprimer le potentiel chimique  $\mu_i$  d'un constituant  $i$  d'un mélange monosite réel à l'aide d'une concentration fictive  $a_i$ , l'activité qui, en outre, prend en charge le coefficient  $\nu$  (nombre de sites identiques dans une mole de mélange) :

$$(38) \quad \mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

Dans cette relation, valable pour un mélange monosite ( $\nu$  sites identiques dans la mole),  $\mu_i^*$  est un potentiel chimique de référence, fonction de  $T$  et  $P$ , mais pas de la composition du mélange. Selon le cas (voir plus haut et II.B.4), ce peut être  $\mu_i^g$ , ou  $\mu_i^l$ , ou  $\mu_i^s$ . L'activité  $a_i$  est liée à la concentration en  $i$  par une des relations suivantes :

$$(39) \quad a_i = (\gamma_i^g X_i)^\nu \quad \text{ou} \quad a_i = (\gamma_i^l X_i)^\nu \quad \text{ou} \quad a_i = (\gamma_i^s m_i)^\nu$$

Les coefficients  $\gamma$  sont les coefficients d'activité ; ils sont fonction de  $T$ , de  $P$ , et surtout de la composition du mélange.

Il doit y avoir cohérence entre les potentiels chimiques de référence et les coefficients d'activité correspondants. Ceci dit, rien ne s'oppose à ce qu'on choisisse n'importe lequel des états de référence possibles pour un quelconque des constituants d'un mélange. Toutefois, en pratique, on utilise le plus souvent l'état de référence correspondant à la loi de RAOULT ( $\mu^g = G^g$  ;  $\gamma^g, X$ ) pour les constituants "majeurs", et ceux correspondant à la loi de HENRY pour les constituants mineurs ( $\mu^s, \gamma^s, X$  ou  $\mu^l, \gamma^l, m$ ), surtout lorsque les deux types de constituants sont bien

discriminés par une limite de solubilité ou, plus généralement, par une lacune de miscibilité.

Pour un mélange idéal, on a  $\gamma_i = 1$  et on retrouve bien :

$$a_i = X_i^j, \text{ soit, par exemple :}$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + \nu RT \ln X_i$$

(La raison pour laquelle l'activité prend en compte non seulement l'écart à l'idéalité, mais aussi le nombre de sites dans lesquels s'effectuent les substitutions, trouvera sa justification plus bas, lors de la formulation de l'équilibre hétérogène).

Dans un mélange réel, on doit avoir, compte tenu des lois de RAOULT et HENRY :

$$\gamma_i^* \rightarrow 1 \text{ lorsque } X_i \rightarrow 1 \text{ (Loi de RAOULT)}$$

$$\gamma_i^a \rightarrow 1 \text{ lorsque } X_i \rightarrow 0 \text{ (Loi de HENRY)}$$

$$\gamma_i^b \rightarrow 1 \text{ lorsque } m_i \rightarrow 0 \text{ (Loi de HENRY)}$$

Bien entendu, les deux formulations des mélanges réels ne sont pas indépendantes, et l'on démontre facilement la relation suivante :

$$(40) \quad \ln \gamma_i = \mu_{i,ex} / RT$$

On en tire immédiatement :

$$\partial \ln \gamma_i / \partial \ln T = - \Delta \bar{H}_{i,ex} / RT^2 ; \quad \partial \ln \gamma_i / \partial P = \bar{V}_{i,ex} / RT$$

## II.C.2 - Modèles de mélanges

La difficulté majeure de la chimie des mélanges tient au fait que la thermodynamique classique est totalement incapable d'apporter la moindre information sur le comportement des mélanges réels, en particulier sur la valeur des coefficients d'activité en fonction de la composition. Il existe alors deux voies qui permettent d'accéder à ces informations :

1) Expérimentation et détermination directe des propriétés des mélanges

2) Etablissement de modèles de mélanges, basés sur des considérations de structure des solutions et, plus généralement, de thermodynamique statistique. Ces modèles présentent l'avantage d'être plus facilement généralisables. Mais cet avantage peut être un danger, et il ne faut jamais perdre de vue les points suivants :

. On ne peut être sûr de la validité d'un modèle que lorsqu'il a été expérimentalement vérifié.

. Aucun modèle de mélange n'est universel. Pire, pour un mélange donné, tel modèle peut fort bien convenir pour un certain domaine de composition, et ne pas être utilisable dans un autre domaine.

. Il ne faut pas confondre les modèles physiques de mélanges, étayés et quantifiés par des valeurs expérimentales, et des formulations mathématiques semi-empiriques qui sont des expressions lissant plus ou moins bien les valeurs expérimentales (formulation de MARGULES par exemple). Sans sous-estimer l'utilité de certaines de ces formulations, il faut savoir qu'elles présentent un danger certain : ces formulations sont bien entendu valables mathématiquement dans n'importe quel intervalle de compositions, alors que les cas sont nombreux qui prouvent que physiquement elles ne sont valides que dans des domaines plus restreints.

En fin de compte, on peut dire qu'il règne encore dans ce domaine un empirisme certain. Le géologue, pourtant familiarisé avec ce genre d'approche, risque en fait d'être fort dérouté car, en abordant la thermodynamique, il pensait certainement se retrouver en terrain plus sûr et pouvoir s'appuyer sur des lois immuables. Il faut pourtant savoir que le nombre de cas qui peuvent être traités par des modèles relativement simples est fort élevé et s'accroît chaque jour, en particulier grâce aux études cristallographiques et de structure des solutions solides et liquides.

Il n'est pas dans notre propos de donner une liste exhaustive - et encore moins de détailler - tous les modèles et formulations des mélanges réels. On se contentera de décrire quelques cas très simples.

#### II.C.2.a - Mélange idéal

Le modèle du mélange idéal donne très souvent des résultats fort satisfaisants dans les cristaux ou les substitutions affectent un seul type de site et concer-

nent des ions de rayons proches et de charge égale. C'est en particulier le cas des solutions solides Fe - Mg - (Mn) d'un grand nombre de silicates : biotites (annite-phlogopite), diopside (diopside-hedenbergite), amphiboles ferromagnésiennes (sauf les orthorhombiques) olivines (fortérite-fayalite), cordierite, grenats non calciques (jusqu'à un certain point), etc. D'une façon générale, il est bon de savoir qu'un mélange idéal (ou proche de l'idéalité) ne subit jamais de démixtion.

Un modèle très intéressant, mais à utiliser avec précautions, est celui du mélange idéal de deux mélanges réels. Par exemple, une solution aqueuse NaCl + KCl (qui est très loin d'être idéale) peut être considérée comme un mélange idéal d'une solution réelle NaCl - H<sub>2</sub>O et d'une solution réelle KCl - H<sub>2</sub>O. En posant  $X_K = \frac{m_K}{m_K + m_{Na}}$  et en considérant une concentration totale en chlorures à peu près constante, on peut écrire :

$$\mu_{KCl} \text{ (ou } \mu_{K+}) = \mu_K^* + RT \ln X_K$$

Le potentiel chimique de référence  $\mu_K^*$  est une constante (à T, P et  $m_{tot}$  donnés) dont il n'est pas nécessaire de préciser la signification exacte.

Une démarche comparable est utilisée pour les mélanges idéaux de gaz réels, à condition d'être suffisamment loin du domaine d'immiscibilité (liquide + vapeur).

## II.C.2.b - Mélanges réguliers

Ce modèle trouve sa justification dans des considérations de répartition (totalement aléatoire, comme dans le modèle idéal) des espèces substituées et d'énergie de liaisons entre espèces substituées. En pratique cela se traduit pour un mélange binaire monosite par les relations suivantes :

$$S_{ex}^* = 0 \quad ; \quad U_{ex}^* = \Delta U_M^* = W_u X_1 X_2$$

$W_u$  est la différence entre les énergies de liaisons des pôles purs et celles du mélange chimique.

On a ensuite :

$$H_{ex}^* = U_{ex}^* + P V_{ex}^*, \text{ ou :}$$

$$H_{ex}^* = W_u X_1 X_2 + P V_{ex}^*, \text{ et puisque } S_{ex}^* = 0 :$$

$$G_{ex}^* = W_u X_1 X_2 + P V_{ex}^*$$

Dans un certain nombre de cas, on peut négliger la variation de  $W_u$  avec la température, ainsi que le volume d'excès  $V_{ex}'$ . On a alors affaire aux mélanges strictement réguliers, caractérisés par :

$$(41) \quad G_{ex}^* = W X_1 X_2, \text{ avec } W = W_G = W_N = W_u, \partial W / \partial T = 0$$

On en déduit :

$$(42) \quad \mu_{1ex} = W N_2^2 \text{ et } \mu_{2ex} = W N_1^2$$

$$(43) \quad \ln \gamma_1^* = W N_2^2 / RT, \quad \ln \gamma_2^* = W N_1^2 / RT$$

$$(44) \quad \begin{cases} \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln N_1 + W N_2^2 \\ \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln N_2 + W N_1^2 \end{cases}$$

Les mélanges réguliers sont une bonne approximation des mélanges réels symétriques, dans lesquels les tailles des constituants, donc les volumes molaires des pôles purs, ne diffèrent pas trop.

#### II.C.2.c - Mélanges simples

Il ne s'agit pas là à proprement parler de modèles, mais d'une formulation semi-empirique de MARGULES réduite au troisième degré. Pour un mélange binaire :

$$(45) \quad G_{ex}^* = X_1 X_2 \left[ W_G + W_G' (X_2 - X_1) \right]$$

$$\partial G_{ex}^* / \partial T = S_{ex}^* = X_1 X_2 \left[ W_s + W_s' (X_2 - X_1) \right]$$

$$\partial (G_{ex}^* / T) / \partial T = - \Delta H_{ex}' / T^2 = - X_1 X_2 \left[ W_H + W_H' (X_2 - X_1) \right] / T^2$$

$$\partial G_{ex}^* / \partial P = V_{ex}^* = X_1 X_2 \left[ W_V + W_V' (X_2 - X_1) \right]$$

Lorsque les  $W'$  sont nuls, on parle de mélange simple symétrique, qui ne diffère du mélange régulier que par une entropie d'excès non nulle ( $W_s \neq 0$ ). Dans le cas contraire; on parle de mélange simple asymétrique.

Les relations suivantes peuvent être utiles :

En posant  $W_{J1} = W_J + W_J'$  et  $W_{J2} = W_J - W_J'$ , il vient :



$$(46) \quad J_{\text{ex}}^* = X_1 X_2 (W_{J1} N_2 + W_{J2} N_1)$$

$$(47) \quad \begin{cases} \mu_{1\text{ex}} = N_2^2 \left[ W_{G1} + 2 (W_{G2} - W_{G1}) N_1 \right] \\ \mu_{2\text{ex}} = N_1^2 \left[ W_{G2} + 2 (W_{G1} - W_{G2}) N_2 \right] \end{cases}$$

Remarquons aussi que cette formulation respecte les lois de RAOULT et HENRY.

Les équations des mélanges simples donnent de très bons résultats (sauf souvent à l'approche des pôles purs), par exemple pour les solutions binaires impliquant la substitution K - Na (feldspaths, micas dioctaédriques, halogénures ...).

#### II.C.2.d - Exemples

Biotite ferromagnésienne :  $K (Mg, Fe)_3 Al Si_3 O_{10} (OH)_2$ . Modèle : mélange idéal monosite. X est la fraction molaire d'annite (pôle Fe) dans le minéral.

$$\mu_{\text{Ann}} = \mu_{\text{Ann}}^* + 3 RT \ln X$$

$$\mu_{\text{phl}} = \mu_{\text{phl}}^* + 3 RT \ln (1 - X)$$

Eau :  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ . Modèle : mélange idéal, état de référence de HENRY (molalités) pour  $H^+$  et  $OH^-$ , état de référence de RAOULT (fraction molaire) pour  $H_2O$ .

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^{\circ} + RT \ln m_{H^+}$$

$$\mu_{OH^-} = \mu_{OH^-}^{\circ} + RT \ln m_{OH^-}$$

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^* + RT \ln X_{H_2O}$$

A 25° C, 1 bar, on a :

$$\mu_{H^+}^{\circ} = 0 \text{ (par convention)}, \mu_{OH^-}^{\circ} = - 157,30 \text{ kJ}, \mu_{H_2O}^* = - 237,19 \text{ kJ}$$

$$\mu_{H^+} = 8,314 \times 298 \times \ln m_{H^+}$$

$$\mu_{OH^-} = - 157300 + 8,314 \times 298 \times \ln m_{OH^-}$$

$$\mu_{H_2O} \sim - 237190 \text{ puisque } X_{H_2O} \sim 1 \text{ (solution très diluée).}$$

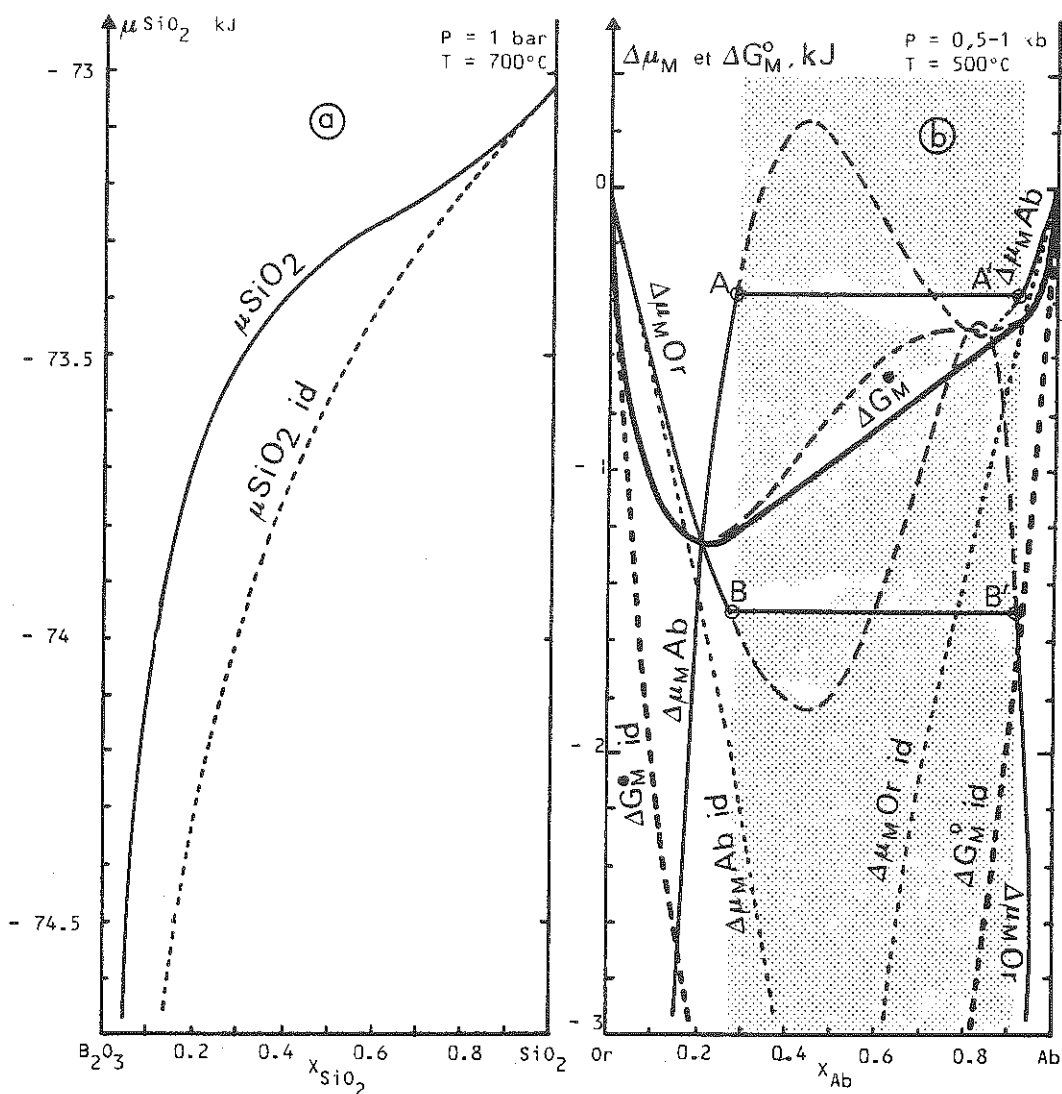


Figure 3a (gauche) = Potentiel chimique  $\mu_{\text{SiO}_2}$  de la silice dans le liquide  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . Courbe en trait continu : mélange réel, modèle régulier ; courbe en pointillé = modèle idéal.

Figure 3b (droite) = Potentiels chimiques  $\Delta\mu_M$  (courbes en traits minces) et enthalpie libre  $\Delta G_M^\circ$  (courbe en traits épais) de mélange pour les feldspaths alcalins à  $500^\circ\text{C}$ . Courbes en traits continus : mélange réel, modèle simple asymétrique (les courbes correspondantes sont remplacées par des droites dans le domaine d'immiscibilité des feldspaths alcalins, représenté ici en gris). Courbes en pointillé : mélange idéal.

Dans les deux figures, on remarque la confusion des courbes  $\mu_{\text{id}}$  et  $\mu_{\text{réel}}$  à l'approche des pôles purs (loi de RAOULT).

Liquide SiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Modèle : mélange régulier

$$\mu_{\text{SiO}_2} = \mu_{\text{SiO}_2}^* + RT \ln X_{\text{SiO}_2} + W (1 - X_{\text{SiO}_2})^2$$

$$\mu_{\text{SiO}_2}^* = G_Q^* + (\Delta H_{\text{fusion SiO}_2}) \left(1 - \frac{T}{T_f}\right)$$

Les valeurs numériques sont (P = 1 bar) :

$$W = 10 \text{ kJ à } 700^\circ \text{ C} ; G_Q^{973} = 734,38 \text{ kJ} ;$$

$$(\Delta H_{\text{fusion SiO}_2}) = 8,16 \text{ kJ} ; T_f = 1996 \text{ K (température de fusion de SiO}_2\text{)}.$$

$$\text{On en tire } (\Delta G_{\text{fusion SiO}_2})^{973} = 4,18 \text{ kJ, puis enfin :}$$

$$\mu_{\text{SiO}_2} = -734380 + 4180 + 8,314 \times 973 \times \ln X_{\text{SiO}_2} + 10000 (1 - X_{\text{SiO}_2})^2$$

Le résultat est représenté fig. 3a.

Feldspaths alcalins désordonnés. Modèle : mélange simple asymétrique, état de référence de RAOULT pour les deux constituants Ab et Or dans tout le domaine de composition. On pose

$$X_{\text{Ab}} = X \text{ et } X_{\text{Or}} = 1 - X$$

$$G_{\text{ex}} = X (1 - X) \left[ W_{\text{Or}} X + W_{\text{Ab}} (1 - X) \right]$$

$$\mu_{\text{Orex}} = X^2 \left[ W_{\text{Or}} + 2 (W_{\text{Ab}} - W_{\text{Or}}) (1 - X) \right]$$

$$\mu_{\text{Abex}} = (1 - X)^2 \left[ W_{\text{Ab}} + 2 (W_{\text{Or}} - W_{\text{Ab}}) X \right]$$

On a ensuite :

$$\mu_{\text{Or}} = \mu_{\text{Or}}^* + RT \ln (1 - X) + \mu_{\text{Orex}}$$

$$\mu_{\text{Ab}} = \mu_{\text{Ab}}^* + RT \ln X + \mu_{\text{Abex}}$$

$$G^* = (1 - X) G_{\text{Or}}^* + X G_{\text{Ab}}^*$$

A 500° C, entre 500 et 1000 bars, les données sont (LAGACHE et WEISBROD, 1977) :

$$\mu_{Or}^{\circ} = - 3387,86 \text{ kJ} ; W_{Or} = 18,50 \text{ kJ}$$

$$\mu_{Ab}^{\circ} = - 3354,82 \text{ kJ} ; W_{Ab} = 10,63 \text{ kJ}$$

Les résultats sont indiqués fig. 3b. Pour les rendre plus parlant, on a représenté non pas  $\mu$  et  $G^{\circ}$ , mais les valeurs de mélange correspondantes :

$$\Delta \mu_{Or}^M = \mu_{Or} - \mu_{Or}^{\circ} = RT \ln (1 - X) + \mu_{Or}^{ex}$$

$$\Delta \mu_{Ab}^M = \mu_{Ab} - \mu_{Ab}^{\circ} = RT \ln X + \mu_{Ab}^{ex}$$

$$\Delta G_M^{\circ} = G^{\circ} - G_{MM}^{\circ} = G^{\circ} - X \mu_{Ab}^{\circ} - (1 - X) \mu_{Or}^{\circ} = X (\mu_{Ab} - \mu_{Ab}^{\circ}) + (1 - X) (\mu_{Or} - \mu_{Or}^{\circ})$$

A 500° C, pour tout le domaine de composition compris entre 27 % Ab et 93 % Ab, deux feldspaths alcalins coexistent : un feldspath K (Or 73 Ab 27) et un feldspath Na (Or 7 Ab 93). Dans ce domaine les courbes représentatives de  $\mu$  et  $G$  sont donc remplacées par des droites correspondant au mélange mécanique de ces deux feldspaths.

### III - CONDITIONS GENERALES DE L'EQUILIBRE HETEROGENE

#### III.A - LOI D'ACTION DE MASSE

Il a été vu dans le premier chapitre que, outre les conditions "d'homogénéité" du système (homogénéité de la température, de la pression, de la composition de chacune des phases du système), il existait une ou plusieurs condition(s) d'équilibre hétérogène. Partant du principe selon lequel les  $i$  constituants indépendants d'un système sont tous - au moins théoriquement - présents dans chacune des phases de ce système, les conditions s'écrivent :

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = \dots = \mu_1^{\varphi}, \text{ et ce pour chaque constituant.}$$

Ainsi, les conditions d'équilibre de deux feldspaths alcalins (FK et FNa) coexistant s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{Ab}^{FK} = \mu_{Ab}^{FNa} \quad \text{ou} \quad \mu_{Ab}^{FNa} - \mu_{Ab}^{FK} = 0 \\ \mu_{Or}^{FK} = \mu_{Or}^{FNa} \quad \text{ou} \quad \mu_{Or}^{FNa} - \mu_{Or}^{FK} = 0 \end{array} \right.$$

On remarque que les quantités  $\mu_{Ab}^{FNa} - \mu_{Ab}^{FK}$  et  $\mu_{Or}^{FNa} - \mu_{Or}^{FK}$  correspondent au " $\Delta\mu$ " des "réactions" :

$$\begin{cases} Ab \text{ dans FK} \rightleftharpoons Ab \text{ dans FNa} & ; \quad (\Delta\mu_{Ab}) = 0 \\ Or \text{ dans FK} \rightleftharpoons Or \text{ dans FNa} & ; \quad (\Delta\mu_{Or}) = 0 \end{cases}$$

Ce formalisme peut être généralisé à tout équilibre hétérogène. Considérons l'équilibre (ou la "réaction") :



dans lequel  $C_1, C_2 \dots$  sont des constituants (pôles purs des phases) et  $n_1, n_2 \dots$  les coefficients stoechiométriques correspondants.

On a vu qu'on peut écrire plus simplement :

$\sum_i n_i C_i = 0$ , en affectant aux coefficients du membre de gauche des valeurs négatives.

La condition d'équilibre correspondante s'écrit simplement :

(48)

$$\sum_i n_i \mu_i = 0$$

soit encore, avec l'écriture classique (tous les  $n_i$  positifs) :

$$n_3 \mu_3 + n_4 \mu_4 + \dots - n_1 \mu_1 - n_2 \mu_2 - \dots = 0.$$

Si on explicite les potentiels chimiques à l'aide de l'activité :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i, \text{ avec}$$

$$a_i = (\gamma_i^* X_i)^{\nu_i}, \text{ il vient}$$

$$\sum_i n_i \mu_i^* + RT \sum_i n_i \ln a_i = 0, \text{ ou :}$$

(49)

$$\sum_i n_i \ln a_i = - \frac{\sum_i n_i \mu_i^*}{RT}$$

Les potentiels chimiques de référence  $\mu_i^*$  sont indépendants des compositions, mais dépendent de T et P. A température et pression données, la quantité :

$$-\frac{\sum_i n_i \mu_i^*}{RT} \text{ est donc une constante, et on peut poser :}$$

$$\ln K^{T,P} = -\frac{\sum_i n_i \mu_i^*}{RT}$$

En remarquant que :

$$\sum_i n_i \ln a_i = \sum_i \ln a_i^{n_i} = \ln \prod a_i^{n_i}, \text{ il vient :}$$

(50)

$$\prod a_i^{n_i} = K^{T,P}$$

Cette expression, d'importance tout à fait essentielle, n'est rien d'autre que la très classique "loi d'action de masse". Sous une forme plus classique (tous les  $n_i$  positifs), on retrouve bien :

$$\frac{a_3^{n_3} \times a_4^{n_4} \times \dots}{a_1^{n_1} \times a_2^{n_2} \times \dots} = K^{T,P}, \text{ avec } \ln K^{T,P} = -\frac{\sum_i n_i \mu_i^*}{RT}$$

Dans cette relation, il est impératif d'adopter pour chacun des constituants i (potentiel chimique de référence  $\mu_i^* = \mu_i^\circ$  ou  $\mu_i^a$  ou  $\mu_i^\phi$ , unité de concentration  $X_i$  ou  $m_i$  et coefficient d'activité  $\gamma_i^* = \gamma_i^\circ$  ou  $\gamma_i^a$  ou  $\gamma_i^\phi$ ) un état de référence global cohérent. Par contre cet état peut fort bien n'être pas le même pour tous les constituants. Par exemple, des deux expressions ci-dessous, la première est incorrecte, la seconde est correcte :

$$RT \ln \frac{(X_3 \gamma_3^a)^{n_3}}{(m_1 \gamma_1^a)^{n_1} \times (m_2 \gamma_2^a)^{n_2}} = n_3 \mu_3^* + n_1 \mu_1^a + n_2 \mu_2^a$$

$$RT \ln \frac{(X_3 \gamma_3^\phi)^{n_3}}{(X_1 \gamma_1^\phi)^{n_1} \times (m_2 \gamma_2^\phi)^{n_2}} = -n_3 \mu_3^* + n_1 \mu_1^\phi + n_2 \mu_2^\phi$$

Si, dans la loi d'action de masse, certains constituants se confondent avec une phase pure, on a évidemment :

$$X = 1, \quad V = 1 \quad \text{et} \quad Y = 1, \quad \text{donc} \quad a = 1$$

Si tous les participants (constituants) à la réaction sont dans ce cas,  $\prod a_i^{n_i} = 1$  et

$$- \frac{\sum_i n_i \mu_i^*}{RT} = 0$$

Comme, dans ce cas, on prend toujours pour état de référence :

$$\mu_i^* = \mu_i = G_i^{T,P}, \quad \text{on a :}$$

$$\sum_i n_i \mu_i^* = \sum_i n_i G_i^{T,P} = (\Delta G)^{TP} \quad \text{et donc :}$$

$$(51) \quad (\Delta G)^{T,P} = 0$$

### III.B - EXEMPLES

#### III.B.1 - Fusion de l'olivine Fe - Mg (Voir aussi I.D.3.a)

Considérons tout d'abord la fusion de la forstérite pure. L'équilibre s'écrit :

$fo$  (forstérite cristal)  $\rightleftharpoons$   $fo$  ("forstérite" liquide), et la condition d'équilibre est :

$$\mu_{fo} - \mu_{Fo} = 0, \quad \text{ou :}$$

$$\ln \frac{a_{fo}}{a_{Fo}} = - \frac{G_{fo}^{T,P} - G_{Fo}^{T,P}}{RT} = - \frac{(\Delta G_{f,Fo})^{T,P}}{RT}$$

$(\Delta G_{f,Fo})^{T,P}$  est l'enthalpie libre de fusion de la forstérite pure. A la pression  $P$ , appelons  $T_{Fo}$  la température de fusion de la forstérite pure. On a bien entendu (équation 51) :

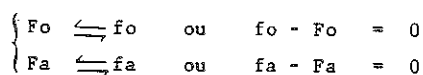
$$(\Delta G_{f,Fo})^{T_{Fo}, P} = 0$$

Si l'on reporte cette valeur dans l'équation (24), on aboutit à :

$$\frac{(\Delta G_{f,Fo})^{T,P}}{T} = (\Delta H_{f,Fo})^{T_{Fo},P} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Fo}} \right). \text{ On aurait de même :}$$

$$\frac{(\Delta G_{f,Fa})^{T,P}}{T} = (\Delta H_{f,Fa})^{T_{Fa},P} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Fa}} \right).$$

Les "réactions" correspondant à la fusion d'une olivine ferromagnésienne sont :



Les conditions d'équilibre sont :

$$RT \ln a_{fo} / a_{Fo} = - (G_{fo}^{T,P} - G_{Fo}^{T,P}) = - (\Delta G_{f,Fo})^{T,P}$$

$$RT \ln a_{fa} / a_{Fa} = - (G_{fa}^{T,P} - G_{Fa}^{T,P}) = - (\Delta G_{f,Fa})^{T,P}$$

En assimilant l'olivine à un mélange idéal monosite ( $\nu = 2$ ), on a :

$$a_{fo} = X_{fo}^2 = (1 - X_{fa})^2 ; a_{Fo} = X_{Fo}^2 = (1 - X_{Fa})^2, \text{ etc. Avec les égalités ci-dessus, on obtient enfin :}$$

$$\ln \frac{(1 - X_{fa})}{(1 - X_{Fa})} = \frac{(\Delta H_{f,Fo})^{T_{Fo},P}}{2 R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Fo}} \right)$$

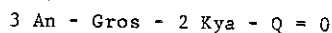
$$\ln \frac{X_{fa}}{X_{Fa}} = \frac{(\Delta H_{f,Fa})^{T_{Fa},P}}{2 R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Fa}} \right)$$

Ce système de 2 équations à 4 variables ( $T, P, X_{Fa}, X_{fa}$ ) permet de calculer la composition des phases connaissant  $T$  et  $P$ , ou au contraire d'estimer  $T$  et  $P$  connaissant la composition des phases.

### III.B.2 - Equilibre grenat - plagioclase - disthène - quartz

(voir aussi I.D.3.b)

L'équilibre s'écrit :





La condition d'équilibre est :

$$\ln \frac{(a_{\text{An}}^{\text{plagioclase}})^3}{(a_{\text{Gros}}^{\text{grenat}}) \cdot (a_{\text{Kya}}^{\text{Kya}})^2 \cdot (a_{\text{SiO}_2}^{\text{Q}})} = - \frac{(\Delta G)^{T,P}}{RT} = \frac{(\Delta G)^{T,1} + P (\Delta V)}{RT}$$

$(\Delta G)^{T,P}$  est la variation "réactionnelle" d'enthalpie libre de l'équilibre tel qu'il est écrit ci-dessus. Sa valeur peut être calculée (voir I.D.3.b) :

$$(\Delta G)^{800,1} = - 85700 \text{ J} ; (\Delta V) = 6,62 \text{ J.bar}^{-1}$$

Dans la relation ci-dessus, disthène et quartz sont des phases pures :

$a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{Kya}} = a_{\text{SiO}_2}^{\text{Q}} = 1$ . En assimilant le grenat ( $\nu = 3$ ) et le plagioclase ( $\nu = 1$ , voir II.b-3 et 4) à des mélanges idéaux monosites, on a :

$$a_{\text{An}}^{\text{pl}} = x_{\text{An}}^{\text{pl}} \quad \text{et} \quad a_{\text{Gro}}^{\text{Gr}} = (x_{\text{Gro}}^{\text{Gr}})^3$$

La condition d'équilibre s'écrit donc :

$$\ln \frac{x_{\text{An}}^{\text{pl}}}{x_{\text{Gro}}^{\text{Gr}}} = - \frac{(\Delta G)^{T,1} + P (\Delta V)}{3 RT}, \quad \text{ou :}$$

$$P = - \frac{1}{(\Delta V)} \left( (\Delta G)^{T,1} + 3 RT \ln \frac{x_{\text{An}}^{\text{pl}}}{x_{\text{Gro}}^{\text{Gr}}} \right)$$

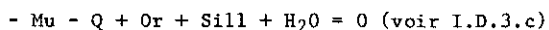
A 800 K, avec  $x_{\text{An}} = 0,38$  et  $x_{\text{Gro}} = 0,02$ , on a donc :

$$P_{\text{bar}} = \frac{1}{6,62} \left( 85700 - 3 \times 8,314 \times 800 \ln \frac{0,28}{0,02} \right), \quad \text{soit}$$

$$P = 4990 \text{ bars}$$

### III.B.3 - Equilibre quartz - muscovite - orthose - sillimanite - fluide

L'équilibre est :



Si toutes les phases sont pures, la condition d'équilibre se résume à :  $(\Delta G)^{T,P} = 0$ . On a vu (I.D.3.c) que cette condition était pratiquement réalisée à 878,5 K, 2 kbar, 1038,5 K, 8kbar, etc. Ces valeurs font donc partie de celles pour lesquelles l'équilibre muscovite + quartz + orthose + sillimanite + eau est réalisé.

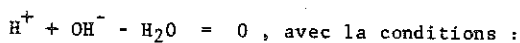
Dans la plupart des cas, le sodium est présent dans le système (mica et feldspath), et la phase fluide peut contenir d'autres constituants, par exemple du  $\text{CO}_2$ . S'il n'y a qu'un feldspath alcalin (potassique) dans le système, les conditions d'équilibre sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ln } \frac{a_{\text{or}}^{\text{FK}}}{a_{\text{Mu}}^{\text{M}}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Fl}} = - \frac{(\Delta G_{\text{K}})^{T,P}}{RT} \\ \text{Ln } \frac{a_{\text{Ab}}^{\text{FK}}}{a_{\text{fa}}^{\text{M}}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Fl}} = - \frac{(\Delta G_{\text{Na}})^{T,P}}{RT} \end{array} \right.$$

Si deux feldspaths alcalins coexistent à l'équilibre, il faut prendre en compte, en plus, les conditions d'équilibre correspondantes.

### III.B.4 - Dissociation de l'eau (Voir II.C.2.d)

L'équilibre s'écrit :



$$\text{Ln } \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = - \frac{(\Delta G)^{T,P}}{RT}$$

Si les teneurs en  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  sont très faibles (ce qui sera confirmé à posteriori), on peut écrire  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ , et adopter le modèle idéal (état de référence de HENRY ; molalités) pour  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  :  $a_{\text{H}^+} \sim m_{\text{H}^+}$  et  $a_{\text{OH}^-} \sim m_{\text{OH}^-}$ .

On obtient donc, à 25° C, 1 bar =

$$\begin{aligned} \text{Ln } m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{OH}^-} &= \frac{\mu_{\text{H}^+}^\circ + \mu_{\text{OH}^-}^\circ - G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{8,314 \times 298} \\ &= \frac{0 - 157300 + 237190}{8,314 \times 298}, \text{ soit enfin} \end{aligned}$$

$$m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$$

### III.B.4 - Géothermomètres à plagioclase

Il n'est nullement dans notre intention de discuter ici de la validité des géothermomètres à plagioclase, mais seulement de présenter quelques exemples supplémentaires très simples de calculs physicochimiques sur ce matériau.

On supposera pour simplifier que le plagioclase est une solution solide idéale monosite. En particulier :

$$a_{An} \sim X_{An}$$

La phase fluide est supposée formée d'un mélange idéal des fluides réels  $H_2O$  et  $CO_2$ .

Considérons d'abord l'association : calcite + plagioclase + zoisite + fluide. Elle est formée de 5 constituants indépendants ( $CaO$ ,  $AlSiO_{3,5}$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $Na_2O$ ) et de 4 phases :

$$v = 5 + 2 - 4 = 3$$

Parmi les quatre variables ( $T$ ,  $P$ ,  $X_{An}^P$ ,  $X_{CO_2}^{Fl}$ ), 3 peuvent être choisies arbitrairement, et il existe donc une relation liant ces quatre variables, par exemple :

$$T = f(P, X_{CO_2}^{Fl}, X_{An}^P)$$

On retrouve ce résultat, mais cette fois quantifiable, en écrivant l'équilibre :



En assimilant calcite et zoisite à des phases pures, la conditions d'équilibre est :

$$\ln X_{An} \frac{1 - X_{CO_2}^{Pl}}{X_{CO_2}^{Pl}} = - \frac{(\Delta G)^{T,P}}{RT}$$

On voit bien que la teneur en anorthite du plagioclase dépend non seulement de  $T$  (et  $P$ ), mais aussi de la composition de la phase fluide. Ce dernier paramètre ne saurait être négligé, puisqu'un calcul rapide montre qu'une fluctuation de  $\pm 0,2$  autour de la valeur moyenne  $X_{CO_2} = 0,5$  entraîne une variation de composition du plagioclase de  $\pm 30\%$ .

L'exemple suivant concerne l'association :

zoïsite + plagioclase + grenat + quartz + fluide

L'équilibre s'écrit :

$5 \text{ An} + \text{Gro} + 2 \text{ H}_2\text{O} - 4 \text{ Zoïsite} - \text{Q} = 0$ , et la condition d'équilibre :

$$\ln X_{\text{An}}^{Pl} \cdot X_{\text{Gro}}^G \cdot (1 - X_{\text{CO}_2}^{Fl})^2 = - (\Delta G)^{T,P} / RT, \text{ soit avec}$$

$$X_{\text{An}} = \left( \frac{- (\Delta G)^{T,P} / RT = \ln K^{T,P}}{X_{\text{Gro}}^G (1 - X_{\text{CO}_2}^{Fl})^2} \right)^{1/5};$$

La teneur en anorthite du plagioclase, là encore, dépend non seulement de T (et P) mais aussi de la composition du grenat et de celle de la phase fluide, en particulier de sa teneur en  $\text{CO}_2$  (alors que ce constituant n'intervient pas dans l'équilibre).

On aurait bien entendu abouti au même résultat à l'aide de la règle des phases, mais sous une forme non quantifiable.

### III.B.5 - Equilibre cordierite - grenat - sillimanite - quartz

Cet exemple, par lequel le premier chapitre a pratiquement été introduit, nous servira à conclure ici ce second chapitre.

L'équilibre s'écrit, dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{MgO}$  :

$$\begin{cases} [\text{Fe}] & 2 \text{ Alm} + 4 \text{ Sill} + 5 \text{ Q} - 3 \text{ Fe Cord} = 0 \\ [\text{Mg}] & 2 \text{ Pyr} + 4 \text{ Sill} + 5 \text{ Q} - 3 \text{ Mg Cord} = 0 \end{cases}$$

En remarquant que Sill et Q se confondent avec les phases pures sillimanites et quartz, et en assimilant cordierite ( $\nu = 2$ ) et grenat ( $\nu = 3$ ) à des mélanges idéaux monosites, les conditions d'équilibre sont :

$$\text{Ln } \frac{X_{\text{alm}}^{\text{Gr}}}{X_{\text{FeCord}}^{\text{Cord}}} = - \frac{(\Delta G_{\text{Fe}})^{\text{T,P}}}{6 \text{ RT}}$$

$$\text{Ln } \frac{X_{\text{pyr}}^{\text{Gr}}}{X_{\text{MgCord}}^{\text{Cord}}} = - \frac{(\Delta G_{\text{Mg}})^{\text{T,P}}}{6 \text{ RT}}$$

Si le grenat et la cordierite sont analysés, il reste deux inconnues (T et P) liées par les deux équations ci-dessus : le système est entièrement déterminé.

On retrouve facilement le formalisme utilisé dans le premier chapitre, en posant :

$$- (\Delta G_{\text{Fe}})^{\text{T,P}} / 6 \text{ RT} = k_{\text{Fe}} = f(\text{T,P}) \quad \text{et}$$

$$- (\Delta G_{\text{Mg}})^{\text{T,P}} / 6 \text{ RT} = k_{\text{Mg}} = g(\text{T,P}). \text{ On obtient ainsi :}$$

$$X_{\text{Alm}}^{\text{Gr}} / X_{\text{FeCord}}^{\text{Cord}} = k_{\text{Fe}} = f(\text{T,P})$$

$$X_{\text{Pyr}}^{\text{Gr}} / X_{\text{MgCord}}^{\text{Cord}} = k_{\text{Mg}} = g(\text{T,P}).$$


---

## CHAPITRE III

# LES TRANSFORMATIONS DE PHASE A L'ÉTAT SOLIDE, TÉMOINS DE LA CINÉTIQUE DE REFROIDISSEMENT DES ROCHES. APPLICATIONS A L'EXEMPLE DES FELDSPATHS

Christian WILLAIME

LES TRANSFORMATIONS DE PHASE A L'ETAT SOLIDE,  
TEMOINS DE LA CINETIQUE DE REFROIDISSEMENT DES ROCHES.  
APPLICATIONS A L'EXEMPLE DES FELDSPATHS.

Christian WILLAIME

Les méthodes de géothermobarométrie sont généralement basées sur la connaissance de diagrammes d'équilibre de systèmes plus ou moins complexes. Dans ce chapitre la notion d'équilibre va disparaître pour faire place à celle de cinétique de transformation, suivant les conditions de pression, et surtout de température. Si une transformation n'est pas totale à la température et la pression prévues par le diagramme d'équilibre, les indications du thermobaromètre correspondant sont erronées. Mais si cette transformation est incomplète, son degré d'évolution devient un indicateur de la cinétique de refroidissement du matériau et apporte donc une information nouvelle au géologue.

Le thème de ce chapitre recouvre pour une bonne part le contenu de l'ouvrage de Putnis et Mc Connell (1980), "Principles of Mineral Behaviour", et il y sera souvent fait référence. La Société française de Minéralogie et de Cristallographie a organisé en 1979 une école d'été sur les transformations de phases dans les solides minéraux ; le présent exposé ne reprend donc pas dans le détail certains aspects de ce sujet qui ont été développés dans les volumes publiés à la suite de cette école (Gabis et Lagache, 1981).

I - EFFET DE LA CINETIQUE DE REFROIDISSEMENT SUR LES TRANSFORMATIONS DE PHASE.

1 - Les transformations de phase à l'état solide.

De nombreux cristaux, et en particulier des minéraux, possèdent des polymorphes. Pour la même composition chimique du matériau, il existe deux ou plusieurs organisations structurales des atomes. L'aragonite,  $\text{Ca CO}_3$ , orthorhombique, est un polymorphe de la calcite,  $\text{Ca CO}_3$ , rhomboédrique. Parmi les minéraux simples, on peut citer les couples blende/wurtzite ( $\text{Zn S}$ ), graphite/diamant ( $\text{C}$ ), pyrite/marcasite ( $\text{Fe S}_2$ ). La silice,  $\text{Si O}_2$ , a de nombreux polymorphes : quartz  $\alpha$ , quartz  $\beta$ , cristobalite, tridymite, coesite, stishovite..... A l'équilibre thermodynamique un polymorphe est stable à une température et une pression données, et la connaissance du diagramme d'équilibre en fonction de P et T d'une série de

polymorphes permet de donner des estimations de la température et de la pression qui existaient lors de la formation d'un polymorphe caractérisé dans une roche. C'est ainsi que la série polymorphique disthène-andalousite-sillimanite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) est bien connue des pétrographes auxquels elle sert de repère pour la pression et la température.

Une transformation de phase est donc le passage d'une forme polymorphique à une autre, du fait de variations des conditions de pression et de température. Dans ce chapitre, nous allons envisager l'effet de l'évolution de ces conditions, sur la cinétique de la transformation de phase. Pour cela il faut d'une part définir la force motrice provoquant la transformation, et d'autre part étudier le phénomène physique qui limite la vitesse de transformation.

Bien que les concepts qui vont être exposés puissent s'appliquer à toute transformation de phase à l'état solide, et même, dans une importante mesure, aux réactions chimiques à l'état solide, nous allons nous limiter à l'étude de deux transformations de phase particulières : la transformation ordre-désordre, et l'exsolution.

Pour ces transformations, les études classiques envisagent uniquement l'effet de la température qui est le paramètre le plus important. Nous ferons de même puisque les exemples d'application que nous présenterons ne dépendent eux aussi que de la température.

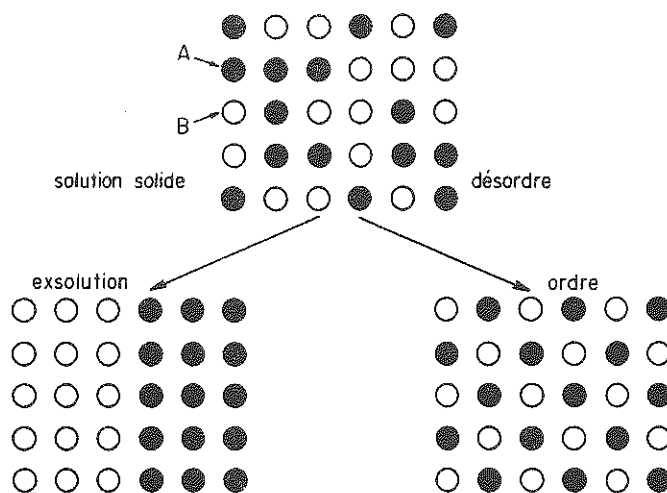
## 2 - Transformations ordre-désordre.Exsolution.

Ces transformations ont ceci de particulier que lorsqu'elles se produisent, la structure du cristal est seulement très légèrement déformée ou peut même être invariante, mais c'est la répartition des atomes entre les différents sites qui se trouve modifiée.

Par exemple, deux types d'atomes de volume voisin A et B, peuvent être répartis aléatoirement sur des sites équivalents pour donner une structure de composition moyenne AB. Cette situation a tendance à se produire à haute température. Pour une température plus basse, un cristal de même composition AB pourra présenter un arrangement différent des atomes A et B. (Figure 1)

Si les atomes A "préfèrent" avoir comme voisins des atomes B, il y aura une répartition régulière alternée ABAB. Si, au contraire, les atomes A "préfèrent" ne voisiner qu'avec des atomes A, il y aura ségrégation : les A d'un côté et les B de l'autre.





**Figure 1** : Exsolution et mise en ordre à partir d'une distribution aléatoire d'atomes A et B.

Dans le premier cas, la forme de haute température est appelée phase désordonnée, la phase de basse température est une phase ordonnée, et la transformation est appelée transformation désordre-ordre (ou ordre-désordre lors de la montée en température).

Dans le deuxième cas, la forme de haute température est une solution solide, et par abaissement de la température, il y a exsolution.

### 3 - La variation d'enthalpie libre, force motrice de la transformation de phase.

L'état le plus stable à une température donnée, est celui qui possède la plus faible enthalpie libre  $G^*$ .

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

La figure 2 représente l'enthalpie libre de deux polymorphes A et B en fonction de la température. B est le polymorphe stable à basse température ; A est stable à haute température. A la température critique  $T_C$ , il y a équilibre entre les deux formes A et B. La pente de la courbe d'enthalpie libre  $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$ , S étant l'entropie de la phase considérée. A la température  $T_C$ , le passage d'une phase à l'autre correspond à une variation brusque de l'entropie, la phase de haute température ayant l'entropie la plus forte.

---

\* Rappel des fonctions d'état : G = enthalpie libre (énergie libre de Gibbs pour les anglo-saxons)  
 H = enthalpie  
 F = énergie libre  
 U (ou parfois E) = énergie interne

Au cours du refroidissement, en supposant l'équilibre thermodynamique réalisé pour chaque température le trajet suivi est représenté par les flèches. En fait on a souvent une transition retardée représentée par le trajet en pointillés. Plus le retard à la transformation est important, plus la différence d'enthalpie libre,  $\Delta G$ , est importante entre la phase A et la phase B. Cette différence d'enthalpie libre constitue la force motrice de la transformation ; elle est d'autant plus importante que la température est basse par rapport à  $T_C$ .

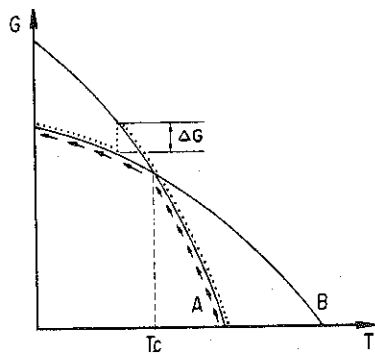


Figure 2 : Variation de l'enthalpie libre de deux polymorphes A et B.

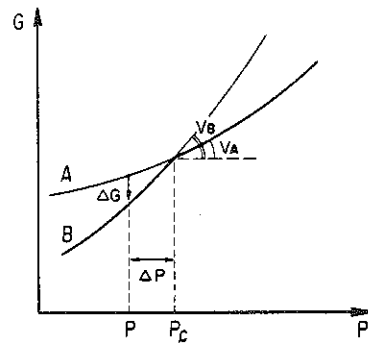


Figure 3 : Variation de l'enthalpie libre de deux polymorphes A et B en fonction de la pression

On pourrait, de même, exprimer l'enthalpie libre en fonction de la pression :

$$G = U + P V - T S = F + P V$$

et tracer la variation de l'enthalpie libre de chaque phase en fonction de la pression, à température constante. La pente de la courbe d'enthalpie libre  $\frac{\partial G}{\partial P} = V$  correspond au volume molaire de la phase considérée. Lors de la transformation, à la pression  $P_C$ , le passage d'une phase à une autre correspond à une variation brusque de ce volume, la phase de haute pression ayant le volume molaire le plus faible (Figure 3).

A température constante, une transformation de phase par variation de la pression peut se produire, la force motrice de cette transformation étant la différence d'enthalpie libre entre les 2 phases, différence qui est d'autant plus importante que  $\Delta P = |P - P_C|$  est grand.

#### 4 - La diffusion, mécanisme physique permettant la transformation.

Pour obtenir une mise en ordre, il faut que des atomes du cristal se déplacent sur de très courtes distances (trajet de l'ordre de grandeur de la maille) ; lors du phénomène d'exsolution, les atomes doivent diffuser sur des distances un peu plus grandes (quelques dizaines de mailles). Le mécanisme physique permettant ces transformations est donc la diffusion des atomes.

##### 4a - Aspect macroscopique de la diffusion.

La diffusion peut être définie comme la migration d'un élément à travers un autre élément ou une combinaison d'autres éléments, généralement sous l'effet d'un gradient de concentration.

Elle peut être mise en évidence par l'expérience suivante : la base d'un barreau est badigeonnée d'une peinture contenant un isotope traceur d'un élément donné, et on suit la variation de la concentration de cet isotope le long du barreau en fonction du temps (Figure 4).

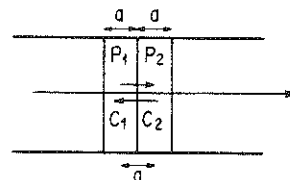
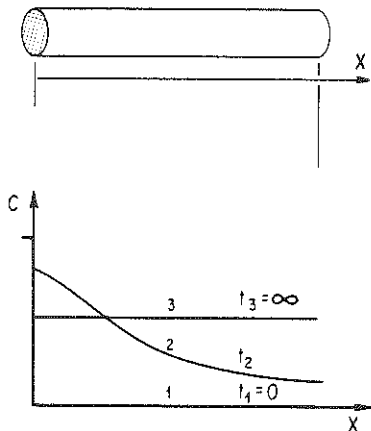


Figure 4 : Diffusion dans un barreau.  
Variation de la concentration en fonction du temps (t) et de la distance (x)

Figure 5 : Diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration.

Le flux d'atomes diffusant le long du barreau peut être évalué de la manière suivante :

On considère, perpendiculairement à l'axe du barreau, deux tranches planes  $P_1$  et  $P_2$  consécutives dont l'épaisseur est égale à la distance entre deux atomes, soit  $a$  (Figure 5). La concentration de l'espèce diffusante (nombre d'atomes par unité de volume) est  $C_1$  dans  $P_1$  et  $C_2$  dans  $P_2$ . Le nombre d'atomes dans  $P_i$  est donc  $n_i = C_i a$ , si la section du barreau a une surface unité.

Si  $\Gamma$  est la probabilité par unité de temps, de saut d'un atome, le nombre d'atomes passant de  $P_1$  à  $P_2$  est  $\frac{1}{2} n_1 \Gamma$ , le nombre d'atomes passant de  $P_2$  à  $P_1$  étant  $\frac{1}{2} n_2 \Gamma$  (le facteur  $\frac{1}{2}$  est dû au fait qu'il y a autant de sauts d'atomes dans un sens que dans l'autre).

Le flux d'atomes par unité de temps est alors :

$$J = \frac{1}{2} (n_1 - n_2) \Gamma = \frac{1}{2} a (C_1 - C_2) \Gamma$$

Le gradient de concentration  $\partial C / \partial x = -(C_1 - C_2) / a$

$$\text{d'où } J = - \frac{1}{2} a^2 \Gamma \partial C / \partial x \quad [1]$$

Le coefficient de diffusion  $D$  est défini par  $\frac{1}{2} a^2 \Gamma$  et a la dimension d'une surface par unité de temps.

$$\text{L'équation (1) qui s'écrit } J = - D \partial C / \partial x \quad [2]$$

correspond à la première loi de Fick et indique que le flux d'atomes diffusants est proportionnel au gradient de concentration, la diffusion s'effectuant vers les zones de faible concentration.

Cette loi de Fick n'est qu'une approximation car la force motrice pour la diffusion n'est pas dans le cas le plus général, un gradient de concentration, mais un gradient de potentiel chimique. La loi de Fick s'écrit alors :

$$\mu = \partial G / \partial C$$

$$J = - D \partial \mu / \partial x \quad [3]$$

Dans un milieu anisotrope, le flux dépend de la direction : le coefficient de diffusion est alors un tenseur de rang 2, et le flux dans la direction  $i$  est donnée par

$$J_i = - D_{ij} \partial \mu / \partial x_j \quad [4]$$

La première loi de Fick exprime le flux d'atomes dans un gradient de concentration (ou de potentiel chimique) constant. Ce gradient peut varier dans le temps. La deuxième loi de Fick :

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2 \quad [5]$$

exprime que la concentration en un point donné va décroître avec le temps si la courbe  $C = f(x)$  est concave vers le bas, et croître si elle est convexe (cf courbe 2 de la figure 4b).

#### 4b - Aspect microscopique de la diffusion.

A l'échelle atomique, la diffusion peut être liée à différents mécanismes représentés sur la figure 6 dans le cas d'un cristal à une seule espèce

atomique : diffusion par échange (a), par interstitiels (b) et par lacunes (c). Pour chacun de ces mécanismes, l'atome qui diffuse doit "déplacer ses voisins" pour avancer (d) : il doit franchir une barrière d'énergie  $\Delta G$  appelée énergie d'activation (e).

#### 4c - Effet de la température sur la diffusion

D'après la statistique de Boltzmann, la probabilité pour un atome d'avoir une énergie suffisante pour franchir la barrière d'énergie  $\Delta G$  est proportionnelle à  $\exp(-\Delta G/kT)$  où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.

Si  $\nu$  est la fréquence de vibration des atomes (de l'ordre de  $10^{14}$ ), la probabilité de saut d'un atome en 1 seconde est

$$\Gamma = \nu \exp(-\Delta G/kt) \quad [6]$$

Le coefficient de diffusion  $D$  devient

$$D = \frac{1}{2} a^2 \Gamma = \frac{1}{2} a^2 \nu \exp(-\Delta G/kT) \quad \text{ou}$$

$$D = \frac{1}{2} a^2 \nu \exp(\Delta S/k) \cdot \exp(-\Delta H/kT) = D_0 \exp(-\Delta H/kT) \quad [7]$$

Do et  $\Delta H$  dépendent du mécanisme de diffusion et des espèces diffusantes.

La relation (7) montre que la diffusion est d'autant plus facile que la température est élevée. Pour la diffusion par lacunes (Fig.6c) un atome ne peut se déplacer que s'il est voisin d'une lacune ; la diffusion est d'autant plus importante que la densité de lacunes est élevée ; or, à l'équilibre thermodynamique, la densité de lacunes est

$$N = \exp(-\Delta G_f/kT) \quad [8]$$

$\Delta G_f$  étant l'enthalpie libre de formation d'une lacune. La densité de lacunes augmente donc avec la température, et la diffusion s'en trouve facilitée.

#### 4d - Diffusion de volume, aux joints de grain, de surface.

Les mécanismes de diffusion décrits à la figure 6 correspondent à la diffusion de volume, c'est à dire à l'intérieur d'un grain monocristallin. C'est ce type de diffusion qui se produit lors des transformations ordre-désordre et des exolutions.

Les défauts cristallins tels que les dislocations et les joints de grains favorisent la diffusion des atomes. Ceux-ci peuvent également diffuser à la surface des cristaux (Figure 7). L'ensemble de ces mécanismes intervient dans l'expérience de diffusion décrite au paragraphe 4a. A chacun d'eux correspond une enthalpie de diffusion  $\Delta H$  (cf relation 7) avec

$$\Delta H (\text{surface}) < \Delta H (\text{joints de grains}) < \Delta H (\text{volume})$$

A température élevée, la diffusion de volume domine.

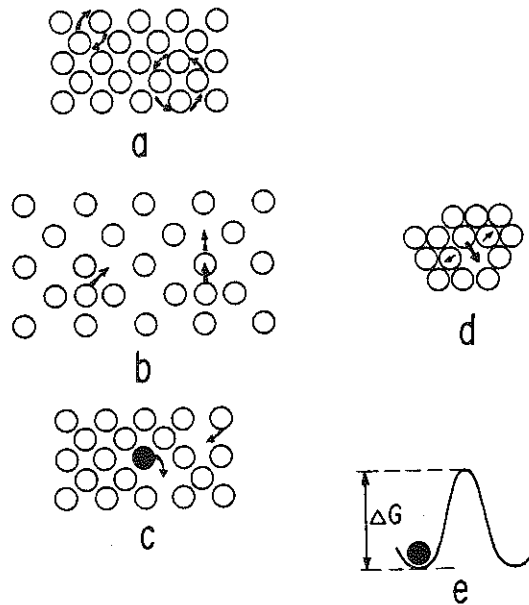


Figure 6 : Diffusion par échange (a) par interstitiels (b) et par lacune (c). Pour diffuser un atome doit franchir une barrière d'énergie (d, e).

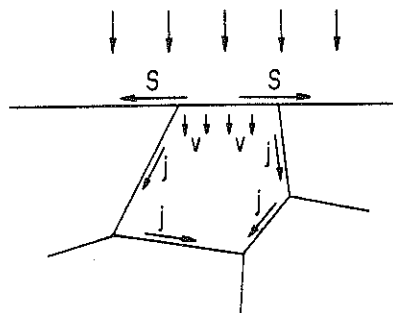


Figure 7 : Diffusion de surface (s), de volume (v) aux joints de grain (j).

### 5 - Cinétique de transformation - Diagrammes T.T.T.

Les transformations que nous étudions : mise en ordre et exsolution, se produisent par abaissement de la température au-dessous d'une température de transition, ou température critique  $T_c$ .

D'après les paragraphes précédents il apparaît que :

- la force motrice pour la transformation est d'autant plus importante que la température est faible.
- la diffusion qui permet la transformation est d'autant plus importante que la température est élevée.

La vitesse de transformation dépend donc de la température : elle est faible juste au-dessous de  $T_c$  ainsi qu'à basse température ; elle est plus rapide à température intermédiaire. Ceci peut être représenté sur un diagramme T T T (Température, Temps, Taux de transformation), où en fonction de la température et du logarithme du temps, on trace des courbes correspondant chacune à un certain taux de transformation, 1%, 30%, 70%, 99% (Figure 8).

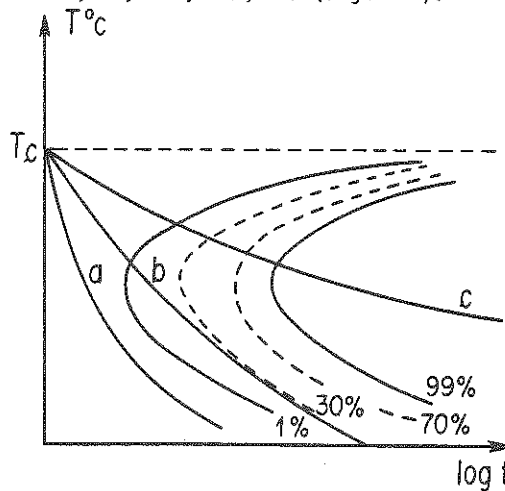


Figure 8 : Diagramme TTT. Selon le trajet a la transformation ne se produit pas, elle se produit partiellement suivant b, et totalement suivant c.

Ce diagramme peut être utilisé pour étudier une transformation qui se produit lors du refroidissement du matériau. Si le refroidissement est très rapide, la courbe de refroidissement ne recoupe pas les courbes de transformation (courbe a) : la transformation ne se produit pas. Si le refroidissement est plus lent (courbe b), la transformation est partielle. Si le refroidissement est très lent (courbe c), la transformation est totale.

L'étude du taux de transformation dans certains minéraux des roches peut donc apporter des informations sur la cinétique de refroidissement de ces roches. C'est ce qui justifie l'objet du présent chapitre.

## II - APPROCHE THERMODYNAMIQUE.

### 1 - Energie interne U

Dans un cristal formé d'atomes A et d'atomes B occupant des sites équivalents, l'énergie interne peut être évaluée comme la somme des énergies d'interaction entre premiers voisins, cette énergie dépend du nombre de liaisons A-A, B-B et A-B.

### 2 - Energie libre F

Pour le cristal défini ci-dessus, il existe plusieurs distributions des atomes A et B qui donnent la même valeur d'énergie interne U, soit  $\omega$  le nombre de ces distributions. D'après la statistique de Boltzmann, la probabilité d'existence de l'une de ces distributions d'énergie interne U est

$$p = \exp(-U/kT) \quad [9]$$

La probabilité pour que le cristal ait l'énergie interne U est donc

$$Z = \omega \cdot p = \omega \cdot \exp(-U/kT) \quad [10]$$

On appelle énergie libre du cristal l'expression

$$F = -kT \ln Z \quad [11]$$

Parmi les différentes valeurs possibles de l'énergie interne (suivant la disposition relative des atomes A et B), l'énergie interne du cristal est celle qui est la plus probable, c'est à dire celle qui correspond à Z maximal, c'est à dire à F minimal.

$$F = -kT (\ln \omega - U/kT) = U - kT \ln \omega \quad [12]$$

On pose  $S = k \ln \omega$ , entropie du système, ce qui donne la relation connue  $F = U - TS$

Le système est donc stable non pas pour la valeur minimale de l'énergie interne U, mais pour la valeur minimale de l'énergie libre F.

### 3 - Entropie de configuration S

S est défini comme  $k \ln \omega$ , où  $\omega$  est le nombre de distributions d'énergie interne U.

Dans un assemblage d'atomes A et B de concentrations respectives c et (1 - c) placés sur N sites, le nombre total de distributions est

$$\omega_T = \frac{N!}{(cN)! [(1-c)N]!} \quad [13]$$



Comparons  $\omega$  et  $\omega_T$ .

Pour un assemblage plan 4 x 4 atomes ( $N = 16$ ), avec  $c = \frac{1}{2}$  (N/2 atomes A et N/2 atomes B), le nombre total de distributions  $\omega_T = 12\,870$ . Parmi ces distributions celles présentant une configuration ordonnée ou une ségrégation sont peu nombreuses (Figure 9). La plupart correspondent à un état désordonné. Pour un assemblage plan de 6 x 6 atomes, le nombre de distributions ordonnées est toujours faible alors que le nombre total de distributions atteint  $9 \cdot 10^9$ .

Dans un cristal, la presque totalité des distributions correspond donc à un assemblage désordonné chacun d'eux ayant pratiquement la même énergie interne  $U$ .

Pour un état désordonné  $\omega$  est voisin de  $\omega_T$  et l'entropie de configuration

$$S \sim k \ln \omega_T$$

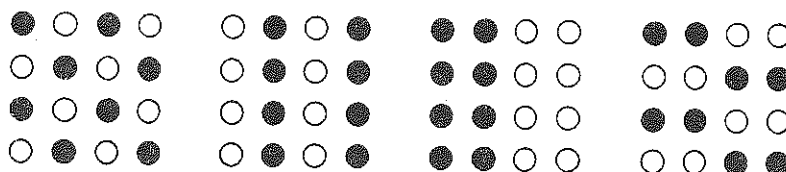


Figure 9 : Configurations particulières d'un arrangement de 2x8 atomes.

#### 4 - Etat stable.

L'entropie de configuration est faible pour un état ordonné, importante pour un état désordonné. A haute température, le terme d'entropie tend à diminuer la valeur de l'énergie libre  $F = U - TS$  : l'état désordonné est le plus probable ; c'est l'état stable. A basse température, l'influence de l'entropie est faible, et l'état stable est celui pour lequel l'énergie interne est minimale ; l'état ordonné. En toute rigueur, l'état stable est celui pour lequel l'enthalpie libre  $G = U + PV - TS = F + PV = H - TS$  est minimale, mais à l'état solide, la variation de  $V$  lors d'une transformation de phase est faible et l'influence du terme  $PV$  est négligeable à côté de celle du terme  $TS$ .

### 5 - Enthalpie libre de mélange d'une solution solide.

Soient deux populations d'atomes, une population d'atomes A, et une population d'atomes B qui ont chacune une enthalpie libre, à partir desquelles on forme une solution solide homogène. L'enthalpie libre du mélange est différente de la somme des enthalpies libres de chacune des deux populations.

Essayons d'évaluer cette variation d'enthalpie libre, appelée enthalpie libre de mélange,  $\Delta G_m$  :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

où  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  sont l'enthalpie de mélange et l'entropie de mélange.

#### 5a - Entropie de mélange

Nous avons vu (paragraphe II-4) que l'entropie d'un système ordonné (tel que celui formé par les deux populations séparées d'atomes A et d'atomes B) est très faible. L'entropie de mélange est alors égale à l'entropie de configuration d'une solution désordonnée.

$$\Delta S_m = k \ln \omega = k \ln \frac{N!}{(cN)! [(1-c)N]!}$$

où N est le nombre d'atomes et c la proportion d'atomes A.

Avec l'approximation de Stirling ( $\ln N! \approx N \ln N - N$ , pour N grand), on obtient :

$$\Delta S_m \approx - N k [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)] \quad [14]$$

c étant inférieur à 1,  $\Delta S_m$  est positif ; sa variation en fonction de c est donnée à la figure 10.

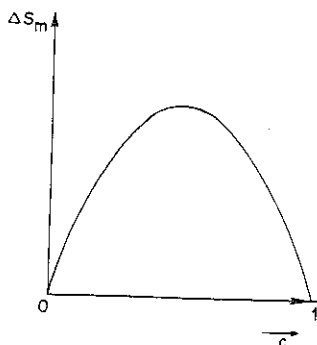


Figure 10 : Variation de l'entropie de mélange en fonction de la concentration.

### 5b - Enthalpie de mélange

Une première approximation consiste à évaluer l'enthalpie comme la somme des énergies d'interaction entre atomes premiers voisins.

Si la coordinence des atomes est  $z$ , l'enthalpie de la population d'atomes A avant mélange est

$$H_A = z \frac{c N}{2} V_{AA} \quad [15]$$

(chacun des  $cN$  atomes A a  $z$  premiers voisins ; le facteur  $1/2$  tient compte de ce que chaque liaison est comptée deux fois)

$$H_B = z \frac{(1-c) N}{2} V_{BB} \quad [16]$$

où  $V_{AA}$  et  $V_{BB}$  sont les énergies d'interaction des paires A-A et B-B.

Après le mélange, aux paires A-A et B-B viennent s'ajouter des paires A-B avec des énergies de liaison  $V_{AB}$ .

Pour chacun des  $cN$  atomes A, la probabilité de liaison de type A-A est  $zc$  et de type A-B est  $z(1-c)$  : le nombre de liaisons A-A est donc  $z \frac{c^2 N}{2}$  ; le nombre de liaisons A-B est  $z(1-c)cN$ . Pour chacun des  $(1-c)N$  atomes B, la probabilité de liaison de type B-B est  $z(1-c)$ , le nombre de liaisons B-B est donc  $z \frac{(1-c)^2 N}{2}$

L'énergie totale est donc

$$z \frac{N}{2} [c^2 V_{AA} + (1-c)^2 V_{BB} + 2c(1-c) V_{AB}] \quad [17]$$

qui peut se mettre sous la forme

$$\frac{zN}{2} [cV_{AA} + (1-c) V_{BB} + c(1-c) (2 V_{AB} - V_{AA} - V_{BB})] \quad [18]$$

Par comparaison avec les valeurs de l'enthalpie avant mélange, on déduit l'enthalpie de mélange

$$\Delta H_m = \frac{zN}{2} c(1-c) (2 V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}) \quad [19]$$

### 5c - L'enthalpie libre de mélange

L'enthalpie libre de mélange  $\Delta G_m$  s'obtient en combinant les expressions [14] et [19].

$\Delta S_m$  est toujours positif, tandis que  $\Delta H_m$  peut être positif (les atomes de même nature s'attirent), négatif (les atomes de nature différente s'attirent) ou nul (l'enthalpie ne varie pas avec l'arrangement des atomes, la solution est idéale).

La figure 11 donne  $\Delta G_m$  par sommation graphique de  $\Delta H_m - T \Delta S_m$ . La courbe  $\Delta G_m$  de la figure 11a n'a pas grande signification, car elle est construite avec  $\Delta H_m$  négatif qui correspond à une forte tendance des atomes à s'ordonner,

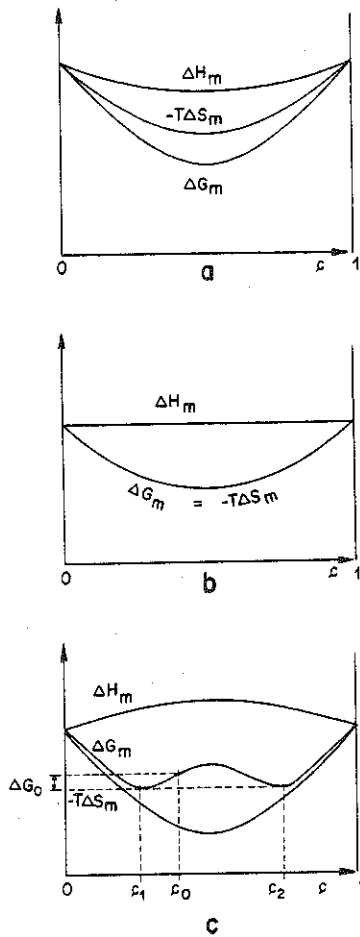


Figure 11 : Variation de l'enthalpie libre en fonction de la concentration.  
 a :  $\Delta H_m < 0$  ; b :  $\Delta H_m = 0$  ; c :  $\Delta H_m > 0$ .

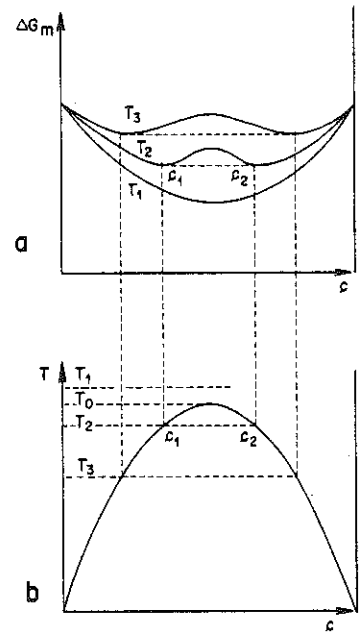


Figure 12 : a : Enthalpie libre de mélange en fonction de la concentration à différentes températures ; b : Construction du solvus.

alors que la valeur de l'entropie utilisée  $\Delta S_m$  correspond à l'entropie d'une solution solide désordonnée. Pour  $\Delta H_m = 0$ , figure 11b, l'enthalpie libre de mélange est négative, la solution solide est homogène. Pour  $\Delta H_m > 0$ , figure 11c, la courbe  $\Delta G_m$  présente deux minimums ; pour une solution solide de composition  $c_0$  comprise entre ces deux minimums, l'enthalpie libre de mélange est  $\Delta G_0$ , la solution tendra à diminuer cette enthalpie libre par une exsolution en deux phases correspondant aux points de double tangence à la courbe  $\Delta G$ , ayant donc des compositions  $c_1$  et  $c_2$ .

#### 5d - Tracé du solvus

Le calcul de  $\Delta G_m$  et le tracé de la courbe correspondante peuvent se faire pour différentes valeurs de la température. En première approximation  $\Delta H_m$  ne varie pas avec la température, mais l'effet de  $-T \Delta S_m$  est d'autant plus important que la température est élevée. A température très élevée, figure 12a, la courbe  $\Delta G_m$  ne présente qu'un minimum ; lorsque la température est plus basse, deux minimums apparaissent, et il y a exsolution pour les compositions comprises entre ces minimums ; plus la température est basse, plus le domaine d'immiscibilité est important.

Pour chaque valeur de la température on peut tracer les deux compositions limites d'une solution solide. La courbe ainsi obtenue (figure 12b) est le solvus.

La courbe de la figure 12a représente l'enthalpie libre de mélange de la solution solide A-B. Les conclusions tirées de l'examen de cette courbe, et en particulier le tracé du solvus, pourraient être déduites de la courbe représentant l'enthalpie libre totale présentée à la figure 13a.

### III - ETUDE DU PHENOMENE D'EXSOLUTION.

#### 1 - Equilibres stable, métastable, instable.

La droite doublement tangente à la courbe d'enthalpie libre (Fig. 13a) définit aux points de tangence, deux compositions  $c_1$  et  $c_2$ . Sur la courbe d'enthalpie libre se trouvent, entre  $c_1$  et  $c_2$  deux points d'inflexion correspondant à des compositions  $s_1$  et  $s_2$ .

Selon la composition moyenne de la solution solide  $c_0$ , celle-ci sera stable, métastable, ou instable :

- si  $0 < c_0 < c_1$ , ou  $c_2 < c_0 < 1$ , la solution solide est stable.
- si  $c_1 < c_0 < s_1$ , ou  $s_2 < c_0 < c_2$ , une faible fluctuation de composition autour de  $c_0$  augmente l'enthalpie libre du système (concavité de la courbe G

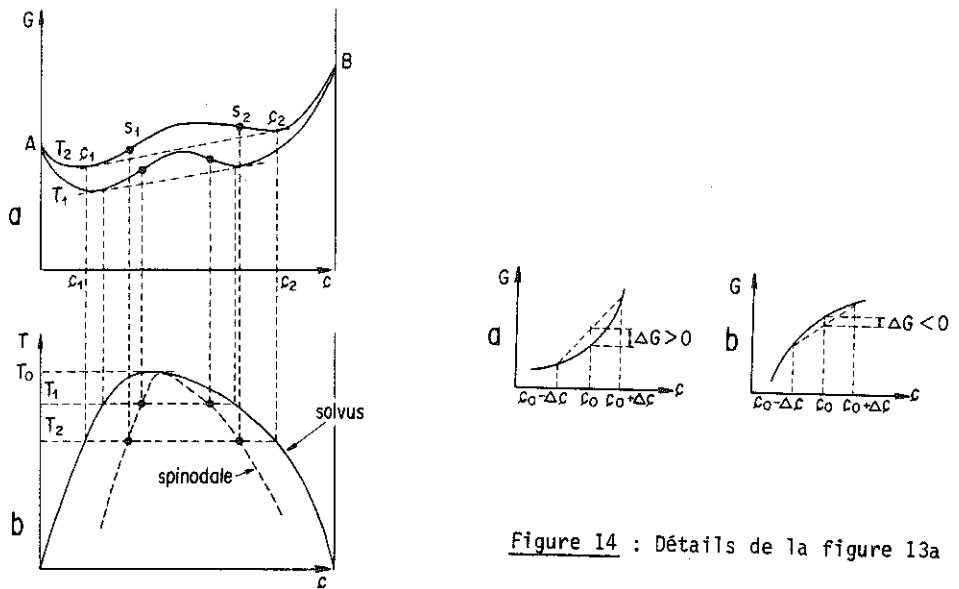


Figure 14 : Détails de la figure 13a

Figure 13 : a : Variation de l'enthalpie avec la concentration ; b : construction du solvus et de la spinodale.

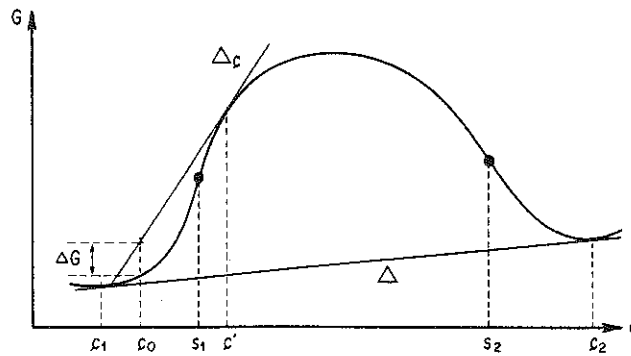


Figure 15 : Barrière d'énergie à franchir pour obtenir une exsolution par nucléation homogène.

vers le haut (figure 14a), mais une forte fluctuation peut permettre une diminution de l'enthalpie libre de la solution qui tend à s'exsoudre pour donner deux phases de compositions  $c_1$  et  $c_2$  : la solution est métastable.

- si  $s_1 < c_0 < s_2$ , une faible fluctuation de composition autour de  $c_0$  entraîne une diminution de l'enthalpie libre du système (concavité de la courbe G vers le bas, figure 14b), la solution s'exsolv pour donner deux phases de composition  $c_1$  et  $c_2$  : la solution est instable.

Pour toute valeur de la température, on peut construire une courbe d'enthalpie libre en fonction de la composition. Tant que la température est inférieure à une certaine valeur  $T_0$ , la courbe d'enthalpie libre présente deux minimums, et on peut définir sur chaque courbe des points  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $s_1$  et  $s_2$ , comme ci-dessus. L'ensemble des points  $c_1$  et  $c_2$  reportés en fonction de la température permet de tracer le solvus qui limite le domaine de la solution solide et celui de l'exsolution ; l'ensemble des points  $s_1$  et  $s_2$  forme une courbe appelée spinodale, qui sépare le domaine d'instabilité (à l'intérieur) de celui de métastabilité.

## 2 - Les différents régimes d'exsolution.

Le solvus, limite entre l'état stable et les états non stables a une définition thermodynamique rigoureuse. La spinodale, limite entre l'état métastable et l'état instable, a une forme qui dépend du modèle d'enthalpie libre choisi dans la région hors d'équilibre. Existe-t-il cependant une différence nette entre les régimes d'exsolution de part et d'autre de la spinodale ? Les résultats des théories classiques le laissent penser. Cependant les modèles mathématiques utilisés classiquement pour étudier l'exsolution ne sont pas les mêmes dans la région de métastabilité (modèles de cinétique d'amas : nucléation et croissance), et dans la région d'instabilité (modèles coopératifs : décomposition spinodale) ce qui amplifie les différences possibles (cf. Martin, 1981). Ce sont néanmoins ces modèles qui sont présentés dans les paragraphes suivants.

## 3. Exsolution par nucléation homogène

Pour la partie de la courbe d'enthalpie libre qui correspond à un équilibre métastable (entre  $c_1$  et  $s_1$  et entre  $s_2$  et  $c_2$ , Figure 15), l'exsolution ne peut se produire que si les fluctuations de composition permettent de franchir une barrière d'énergie  $\Delta G$ . Pour une composition  $c_0$  de la solution solide, la séparation en deux phases de composition voisine augmente l'enthalpie libre du système (Fig. 14a), l'augmentation maximale, qui est la barrière d'énergie  $\Delta G$  à franchir, correspond au cas limite représenté par la droite  $\Delta_c$  sur la figure 15.

La théorie classique de la nucléation homogène permet de définir de manière plus précise la notion de barrière d'énergie.

Un germe de composition différente de celle de la matrice aura tendance à se produire si l'enthalpie libre du germe est inférieure à celle de la matrice ; soit  $\Delta g_v$  (négatif) la variation enthalpie libre par unité de volume. Mais l'interface matrice/germe nécessite une certaine énergie de surface ; soit  $\Delta g_s$  (positif) l'enthalpie libre par unité de surface. La variation totale d'enthalpie libre du système résultant de la production d'un germe supposé sphérique et de rayon  $r$  est donc :

$$\Delta G = 4 \pi r^2 \Delta g_s + 4/3 \pi r^3 \Delta g_v \quad [20]$$

La variation de  $\Delta G$  en fonction du rayon du germe est représentée sur la figure 16. Le germe n'est stable qu'au-delà d'un rayon critique :

$$r_c = - 2 \Delta g_s / \Delta g_v \quad [21]$$

auquel correspond une énergie d'activation

$$\Delta G_c = 16 \pi \Delta g_s^3 / 3 \Delta g_v^2 \quad [22]$$

Le terme  $\Delta g_s$  varie peu avec la température. Par contre le terme  $\Delta g_v$ , force motrice de l'exsolution en dépend fortement. A la température critique  $T_c$  (sur le solvus),  $\Delta g_v = 0$  (force motrice nulle), le rayon critique  $r_c$  est infini, de même que l'énergie d'activation. Plus la température est basse par rapport au solvus, plus l'énergie d'activation est faible, et plus le rayon critique est petit (Figure 16).

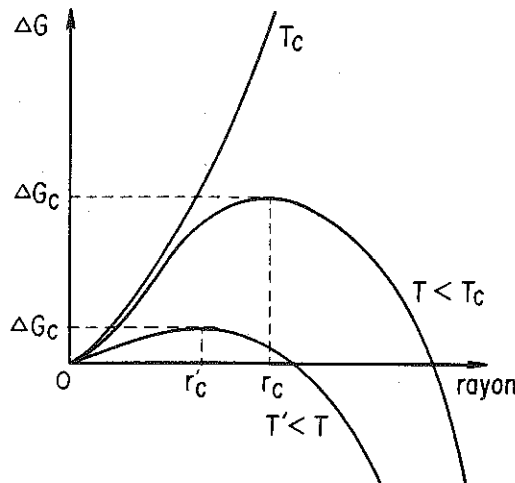


Figure 16 : Rayon critique et énergie d'activation d'un germe pour différentes températures.



#### 4 - Exsolution par décomposition spinodale

Le premier stade de la nucléation implique une forte variation de la composition localisée au niveau d'un germe. La décomposition spinodale est initiée, au contraire, par de faibles fluctuations périodiques de la composition, réparties sur l'ensemble du cristal.

Dans la théorie développée par Cahn (1961), l'enthalpie libre  $G$  dans un gradient de composition ( $\text{grad } c$ ) est de la forme :

$$G = \int_V [g(c) + K (\text{grad } c)^2] dV$$

où  $g(c)$  est l'enthalpie libre par unité de volume d'un système homogène de composition  $c$ , et  $K$  une constante.

Autour de la composition moyenne  $c_0$ , on a le développement

$$g(c) = g(c_0) + (c - c_0) \frac{\partial g}{\partial c} + \frac{1}{2} (c - c_0)^2 \frac{\partial^2 g}{\partial c^2} + \dots \quad [23]$$

comme  $\int_V (c - c_0) dV = 0$ , il vient

$$G = \int_V [g(c_0) + \frac{1}{2} (c - c_0)^2 \frac{\partial^2 g}{\partial c^2} + K (\text{grad } c)^2] dV$$

$$\text{soit } \Delta G = G - G(c_0) = \int_V [\frac{1}{2} (c - c_0)^2 \frac{\partial^2 g}{\partial c^2} + K (\text{grad } c)^2] dV \quad [24]$$

où  $\Delta G$  représente la variation d'enthalpie libre entre un système avec des fluctuations de composition, et un système homogène de même composition moyenne  $c_0$ .

La composition variant de façon continue dans l'espace peut être exprimée sous la forme d'un développement en série de Fourier, avec des termes du type  $A \cos \beta x$  et  $B \sin \beta x$ , où  $x$  est un paramètre d'espace.

En utilisant la relation [24], on montre qu'un terme  $A \cos \beta x$  contribue à  $\Delta G$  pour la quantité

$$\frac{1}{4} V A^2 \left( \frac{\partial^2 g}{\partial c^2} + 2 K \beta^2 \right) \quad [25]$$

Pour que cette fluctuation périodique de la composition puisse se produire spontanément, il faut qu'elle diminue l'enthalpie libre du système, il faut  $\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} < 2 K \beta^2$ . Cette fluctuation a donc un nombre d'onde maximal :

$$\beta_c = \left( - \frac{\frac{\partial^2 g}{\partial c^2}}{2 K} \right)^{1/2} \quad \text{c'est à dire une longueur d'onde minimale}$$

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{\beta_c} = 2\pi \left( - \frac{2 K}{\frac{\partial^2 g}{\partial c^2}} \right)^{1/2}$$

On remarque que, sur la spinodale  $\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} = 0$  par définition, la longueur d'onde de la fluctuation de composition est alors infinie. Cette longueur d'onde devient de plus en plus petite lorsque la température descend en-dessous de la courbe spinodale.

Comme dans toutes les situations d'instabilité, une des fluctuations périodiques possibles est amplifiée plus que les autres, et reste seule présente. On peut montrer que la longueur d'onde qui apparaît ainsi,  $\lambda_0$ , est liée à la longueur d'onde minimale  $\lambda_c$  par

$$\lambda_0 = V_2 \lambda_c = 4\pi \left( \frac{1}{\partial^2 G / \partial c^2} \right)^{1/2} \quad [26]$$

##### 5 - Nature de l'interface entre domaines d'exsolution

Le phénomène d'exsolution peut se produire aussi bien dans les verres que dans les cristaux. Mais dans ce dernier cas, l'interface entre les domaines d'exsolution peut prendre différentes configurations. L'interface peut être cohérente (Figure 17a) : il y a continuité du réseau de part et d'autre de l'interface. Elle peut être semi-cohérente (Figure 17b) : un réseau de dislocations permet d'accomoder la différence de paramètres réticulaires des domaines voisins. Elle peut être incohérente (Figure 17c). Lorsque les paramètres réticulaires des domaines voisins sont peu différents, ils peuvent s'adapter l'un à l'autre le long de l'interface par déformation élastique et former ainsi une interface cohérente.

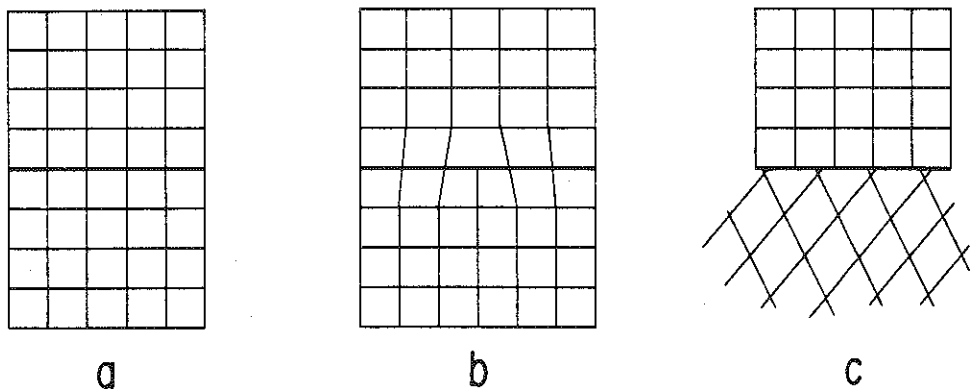


Figure 17 : Interface cohérente (a), semi-cohérente (b), incohérente (c).

## 6 - Energie d'interface - Energie de déformation

L'environnement des atomes n'est pas le même au sein du cristal et au niveau de l'interface. La présence d'une interface induit donc une certaine énergie d'interface qui augmente l'enthalpie libre du système d'une valeur  $\Delta G_s$ . La valeur de ce terme dépend de l'anomalie de l'environnement des atomes à l'interface ; elle dépend donc de la nature de l'interface :

$$\Delta G_s (\text{cohérent}) < \Delta G_s (\text{semi-cohérent}) < \Delta G_s (\text{incohérent}) \quad [27]$$

De plus, pour maintenir un accolement cohérent entre deux domaines de paramètres réticulaires légèrement différents, ou pour accommoder la présence de dislocations le long d'une interface semi-cohérente, le réseau subit une certaine déformation élastique. A cette déformation correspond une énergie de déformation qui augmente de  $\Delta G_D$  l'enthalpie libre du système.

L'énergie d'interface et l'énergie de déformation vont donc modifier le bilan de l'enthalpie libre établi dans les paragraphes précédents pour le phénomène d'exsolution, et vont avoir tendance à s'y opposer.

## 7 - Solvus cohérent - Spinodale cohérente

La courbe d'enthalpie libre de la figure 11c a montré que, dans le domaine de composition compris entre  $c_1$  et  $c_2$ , une exsolution entraînait une diminution de l'enthalpie libre du système ( $\Delta G < 0$ ). Si l'interface est cohérente (ou semi-cohérente), l'exsolution ne pourra se produire que si la variation totale d'enthalpie libre est négative :

$$\Delta G_T = \Delta G + \Delta G_s + \Delta G_D < 0 \quad [28]$$

La courbe d'enthalpie libre de la figure 11c ne convient plus pour décrire l'exsolution. On devra faire appel à une nouvelle courbe d'enthalpie libre qui tienne compte de la cohérence de l'interface (Figure 18). A partir de telles courbes, tracées pour différentes températures on peut, comme précédemment, définir un solvus, appelé solvus cohérent, et une spinodale cohérente. Ces courbes se situent au-dessous du précédent solvus appelé solvus chimique (Figure 19).

Selon la composition et la température, la solution solide reste homogène ou tend à s'exsoler :

- au-dessus du solvus chimique (Figure 19) : une seule phase homogène stable.
- au-dessous de la spinodale cohérente : il peut y avoir exsolution par décomposition spinodale.
- au-dessous du solvus cohérent ; il peut y avoir exsolution par nucléation homogène.
- au-dessous du solvus chimique : il peut y avoir exsolution par nucléation hétérogène (prochain paragraphe).

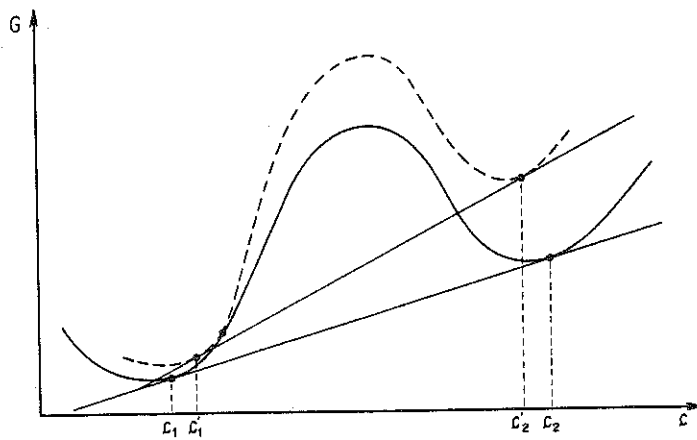


Figure 18 : Enthalpie libre "incohérente" (trait plein) et enthalpie libre "cohérente" (tiret).

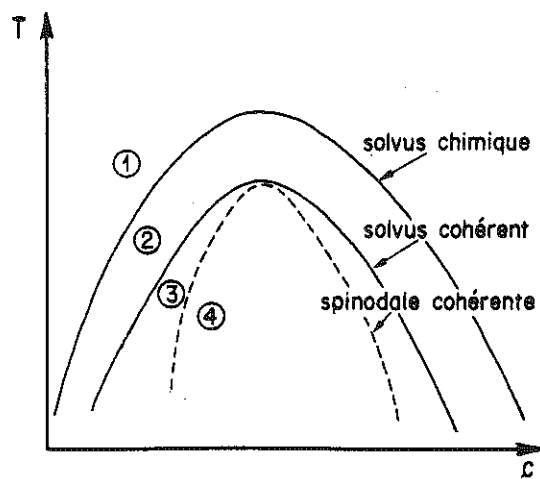


Figure 19 : 1 : solution solide ; 2 : nucléation hétérogène ;  
3 : nucléation homogène ; 4 : décomposition spinodale.

Cependant ces transformations possibles ne se produiront effectivement que si la vitesse de refroidissement est suffisamment lente.

#### 8 - Exsolution par nucléation hétérogène

Pour les points du diagramme de phase situés entre le solvus chimique et le solvus cohérent, nous avons vu qu'il ne pouvait pas se produire d'exsolution en deux phases cohérentes, car la relation [28] n'est pas vérifiée. L'exsolution ne peut effectivement se produire que si elle entraîne une diminution de l'enthalpie libre totale du système. Ce peut être le cas dans un cristal contenant des défauts sur lesquels viennent se former les germes d'une nucléation dite hétérogène. Ces défauts peuvent être des amas de lacunes, des dislocations, des joints de grains etc.. A chacun de ces défauts est associée une énergie due à la déformation du cristal. Lors de la nucléation hétérogène, tout ou partie de cette énergie de déformation est libérée et intervient donc dans le bilan énergétique de l'exsolution.

La condition [28] se transforme alors en

$$\Delta G_T = \Delta G + \Delta G_S + \Delta G_E < 0 \quad [29]$$

où  $\Delta G$ , variation d'enthalpie libre liée à l'exsolution et  $\Delta G_E$  variation d'enthalpie libre due à l'élimination des défauts sont négatives, et où  $\Delta G_S$ , variation d'enthalpie libre due à la formation de l'interface est positive et relativement élevée, car l'interface est incohérente (cf. [27]).

#### IV - TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE

La figure 1 présente la transformation ordre-désordre dans le cas élémentaire d'un composé ne comportant que deux types d'atomes, A et B, pouvant occuper le même site dans la structure. Une telle transformation se rencontre fréquemment dans les alliages métalliques. Les structures des minéraux sont plus complexes que celles des alliages et on peut y distinguer plusieurs catégories de désordre (Megaw, 1959, 1960 ; Putnis et Mc Connell, 1980, P.16-20).

##### 1 - Désordre de substitution

C'est celui qui a été décrit précédemment. Dans le cas des minéraux, il ne concerne en général que deux espèces atomiques, tous les autres atomes ayant une place bien définie d'une maille à l'autre. Dans la structure représentée à la figure 20, les atomes C sont régulièrement répartis alors que les atomes A et B, occupent de manière désordonnée les deux sites possibles : carrés et octogones.

##### 2 - Désordre de position

Sous l'effet de la température, un atome vibre autour de sa position d'équilibre, qui est, dans le temps, la position moyenne de l'atome pour une maille donnée. Dans certaines structures, il existe plusieurs positions d'équili-

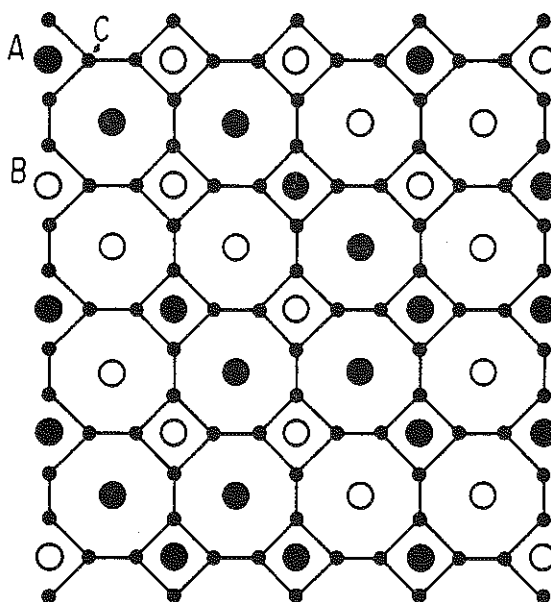


Figure 20 : Arrangement désordonné d'atomes A et B à l'intérieur d'une charpente régulière d'atomes c

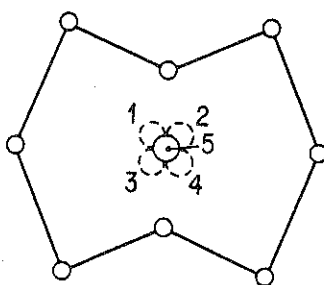


Figure 21 : Désordre de position. Les quatre positions (1 à 4) sont équivalentes ; en moyenne, l'atome paraît être en 5.

bre possibles pour un atome, chacune d'elle donnant une enthalpie libre minimale du système. D'une maille à l'autre, l'atome peut choisir une position d'équilibre différente : il y a désordre de position. La moyenne des positions sur plusieurs mailles ne correspond pas à une position d'équilibre (Figure 21). Il n'est pas toujours aisé de distinguer le désordre de position du phénomène d'agitation thermique rappelé ci-dessus.

### 3 - Désordre de distorsion

Si des atomes constituent une structure légèrement déformée par rapport à une structure idéale plus symétrique, la structure possède une pseudo-symétrie pouvant permettre l'existence de macles. Dans certains cas, le maclage peut se produire d'une maille par rapport à la maille voisine, et la structure moyenne observée (macroscopiquement) a la symétrie de la structure idéale. Si ce maclage est réparti d'une manière aléatoire, on a un désordre de distorsion. La figure 22 illustre cette distorsion sur l'exemple d'atomes situés aux sommets d'un parallélogramme dont les angles sont peu différents de 90°.

### 4 - Désordre de réseau

Le cristal est divisé en domaines dans lesquels le réseau est déplacé par rapport au réseau du domaine adjacent d'une translation correspondant à une fraction d'une translation réticulaire. Il existe donc un défaut réticulaire, du type paroi d'antiphase à la limite entre deux domaines (Figure 23). Si ce défaut se répète aléatoirement on a un désordre de réseau. Si ce défaut se répète périodiquement, sa périodicité définit une maille de surstructure du cristal.

### 5 - Paramètre d'ordre

Dans le cas d'une transformation ordre-désordre, nous avons vu que la phase désordonnée est stable à haute température tandis que la phase ordonnée est stable au-dessous d'une température critique  $T_c$  (cf. II.4). Entre ces deux situations extrêmes existent des situations intermédiaires pour lesquelles il y a un ordre partiel que l'on caractérise en définissant un paramètre d'ordre.

Pour l'assemblage d'atomes A et B de composition AB présenté à la figure 1, on définit comme paramètre d'ordre

$$S = p_A^\alpha - p_A^\beta$$

où  $p_A^\alpha$  représente la proportion des atomes A correctement placés par rapport à la structure ordonnée et  $p_A^\beta$  la proportion d'atomes A incorrectement placés.

On note que pour une structure parfaitement ordonnée,  $S = 1$  ( $p_A^\alpha = 1$  ;  $p_A^\beta = 0$ ) et pour une structure désordonnée  $S = 0$  (la proportion d'atomes A dans les "bons" et dans les "mauvais" sites est la même).

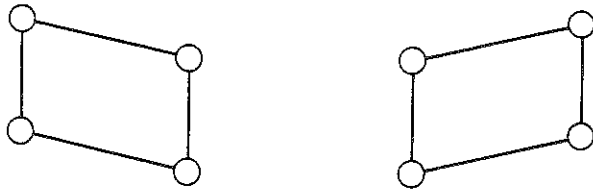


Figure 22 : Désordre de distorsion : les deux figures sont équivalentes, mais déformées en sens inverse.

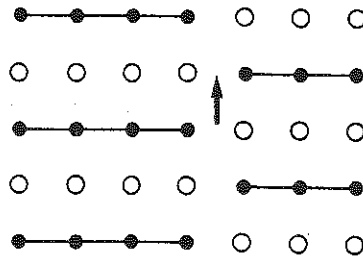
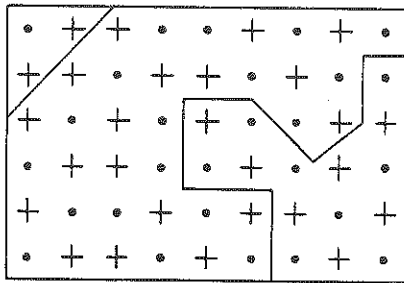


Figure 23 : Désordre de réseau : deux zones de cristal ordonné sont décalées l'une par rapport à l'autre (flèche).



Lors de la transformation désordre  $\rightarrow$  ordre, le paramètre d'ordre  $S$  passe progressivement de 0 à 1 selon la cinétique de la mise en ordre. Ce paramètre est défini en considérant les atomes de l'ensemble du cristal et correspond à un paramètre d'ordre à grande distance (voir par exemple Bley, 1981, pour un traitement plus complet). Ce paramètre n'est pas toujours suffisant pour décrire l'ordre.



**Figure 24 :** Ordre à courte distance : chacune des zones est ordonnée bien que le paramètre d'ordre à grande distance soit nul.

En effet, un cristal peut être formé par l'assemblage de petites zones, chacune parfaitement ordonnée mais décalées l'une par rapport à l'autre (Figure 24). Pour un tel cristal, le paramètre d'ordre à grande distance est nul, bien que l'on observe un ordre parfait à l'intérieur de chaque zone. On est donc amené à définir un paramètre d'ordre à courte distance dans lequel interviennent les corrélations entre un atome et ses voisins successifs (Bley, 1981 ; Krivoglaz et Smirnov, 1964). Ces corrélations peuvent subsister au-dessus de la température de transition, et le paramètre d'ordre à courte distance est non nul.

Remarque : la limite entre les zones ordonnées (Figure 24) constitue une paroi d'antiphase.

#### V - CLASSIFICATION DES TRANSFORMATIONS DE PHASE - ASPECT CINETIQUE.

Plusieurs classifications des transformations de phase ont été proposées, selon la manière d'aborder leur étude. Des analogies entre ces classifications peuvent être envisagées (Putnis et Mc Connell, 1980, p 88-91).

### 1 - Transformations du premier ou du second ordre

Cette définition est utile, parce que mathématique, mais la distinction n'est pas toujours évidente.

1er ordre : la dérivée première de l'enthalpie libre est discontinue à la température de transition ; une transformation du 1er ordre peut être assimilée à une transformation reconstructive ou une transformation discontinue (voir ci-dessous)

2ème ordre : la dérivée première de l'enthalpie libre est continue à la température de transition, mais la dérivée seconde est discontinue de même que certaines propriétés telles que la chaleur spécifique ; une transformation du second ordre peut être assimilée à une transformation displacive ou une transformation continue (voir ci-dessous).

### 2 - Transformations reconstructives ou displacives

Une transformation reconstructive nécessite la reconstruction d'un réseau ; c'est ce qui se produit lors de la nucléation hétérogène : le germe formé sur une imperfection du cristal a un réseau incohérent par rapport à celui de la matrice. Une transformation displacive impose seulement un déplacement limité des atomes ; comme dans la décomposition spinodale ou la transformation désordre-ordre.

### 3 - Transformations discontinues ou continues

Une discontinuité de composition est nécessaire pour former le germe qui permet la nucléation. Au contraire, la décomposition spinodale se produit par variation continue de la composition sur l'ensemble du cristal.

La mise en ordre peut aussi se produire de manière discontinue ou de manière continue. En effet, juste au-dessus de la température de transition existe encore un certain ordre à courte distance (cf. Figure 24), correspondant à l'existence de microdomaines ordonnés. Lors du refroidissement, ces microdomaines constituent des germes qui peuvent grossir au-dessous de la température de transition. Cette mise en ordre est discontinue et peut être comparée à la nucléation dans le cas de l'exsolution.

Si le refroidissement est rapide, les conditions hors d'équilibre ainsi obtenues ne favorisent pas la formation et la croissance des germes. Une fluctuation périodique du degré d'ordre, analogue à la fluctuation périodique de la composition lors de la décomposition spinodale, peut intervenir, donnant lieu à une "mise en ordre spinodale" qui est une transformation continue.

La distinction entre transformation continue et transformation discontinue n'est aisée que si l'on peut observer les premiers stades de la transformation. En effet, lorsque la transformation est totale, les domaines (de composition ou d'ordre) peuvent être très semblables, quel que soit le régime de la

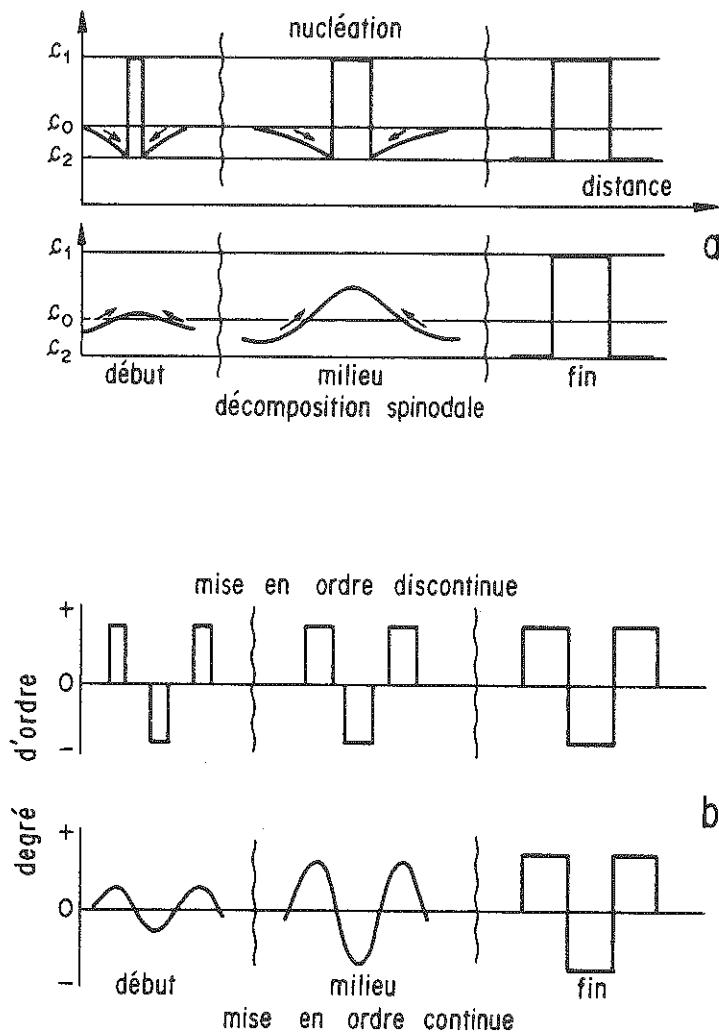


Figure 25 : Evolution au cours du temps a : de la composition des domaines lors de l'exsolution, b : du degré d'ordre lors d'une mise en ordre. A la fin du phénomène le résultat est identique quel que soit le mode de transformation.

transformation (Figure 25).

#### 4 - Evolution au cours du temps.

La Figure 25 montre l'évolution au cours du temps (de la composition des domaines pour une exsolution, du degré d'ordre pour une mise en ordre pour laquelle deux arrangements distincts sont équivalents) jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Par exemple, l'exsolution évolue jusqu'à ce que tous les points du cristal aient l'une ou l'autre des compositions d'équilibre possibles ( $c_1$  et  $c_2$  de la figure 15). Cette évolution, qui correspond à la croissance des germes, donne localement une valeur minimale de l'enthalpie libre. Mais l'enthalpie libre totale du cristal peut encore être diminuée. En effet, à chaque interface entre domaine correspond une énergie d'interface (et parfois de déformation). L'enthalpie libre totale peut être réduite si la surface des interfaces diminue, c'est à dire si la dimension des domaines augmente ; c'est le phénomène de "grossissement" (coarsening) distinct du phénomène de croissance (growth). Ce grossissement fait appel à la diffusion et est donc dépendant de la température ; la variation de la périodicité des domaines d'exsolution est de la forme (Yund et Davidson, 1978).

$$\lambda = \lambda_0 + C t^{1/3} \quad [30]$$

où  $\lambda_0$  est la périodicité initiale et C une fonction de la température T et de l'énergie d'activation de grossissement  $\Delta g$

$$C = K \exp (- \Delta g / kT)$$

La relation [30] suppose un grossissement contrôlé par la diffusion. On peut montrer que l'exposant du temps est différent, si d'autres mécanismes interviennent (Craievich et al., 1983) et que l'exposant théorique est différent selon qu'on considère l'évolution de la périodicité des domaines ou l'évolution de leur taille (Martin, 1981).

#### VI PRESENTATION DES FELDSPATHS

Les phénomènes d'exsolution ou de mise en ordre peuvent se produire dans de nombreux minéraux ; l'étude détaillée pour chaque espèce est nécessaire avant de pouvoir utiliser ces transformations pour la géothermobarométrie ou la cinétique de refroidissement. Les feldspaths constituent une famille de minéraux qui présente les deux types de transformation que nous avons décrits, nous allons donc les utiliser comme modèle pour l'étude de l'exsolution et de la mise en ordre dans les minéraux. Des ouvrages entiers sont consacrés aux feldspaths (Barth 1969 ; Smith, 1974 ; Ribbe, 1975), nous ne faisons ici qu'un rappel succinct des propriétés de ces minéraux.

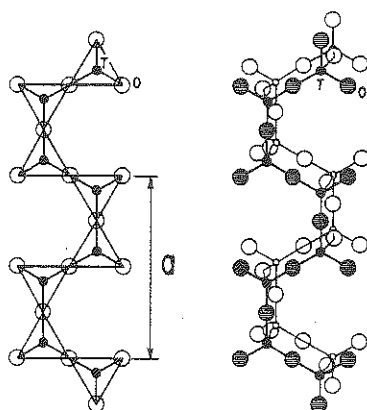


Figure 26 : Structure de la sanidine : pseudo-chaines de tétraèdres  $TO_4$ .

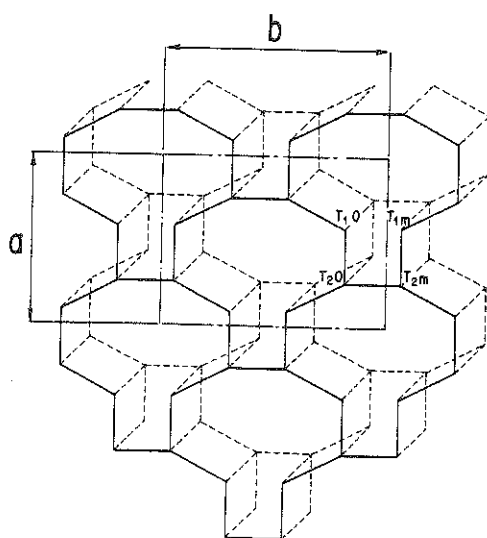


Figure 27 : Structure de la sanidine : pseudo-feuillets parallèles à (010).

## 1 - Composition et structure

Les feldspaths sont des aluminosilicates de composition générale  $M T_4 O_8$  ou  $M = K, Na, Ca$  (éventuellement  $Ba, Rb, \dots$ ) et  $T = Si$  ou  $Al$ , placés aux centres de tétraèdres  $TO_4$ .

Les feldspaths sont monocliniques ou tricliniques et leur structure type est celle de la sanidine  $K Al Si_3 O_8$ , monoclinique ; en voici une description très simplifiée :

- Les tétraèdres  $TO_4$  constituent des pseudo-chaînes doubles parallèles à  $a$  (Figure 26).

- Ces pseudo chaînes s'assemblent en pseudo- feuillets parallèles à  $(001)$  (Figure 27).

- Ces pseudo-feuillets s'empilent obliquement dans la direction  $c$  formant l'angle  $\beta$  voisin de  $116^\circ$  de la maille monoclinique.

Parmi les atomes  $T$ , certains ont toutes leurs liaisons  $T-O-T$  à l'intérieur du même feuillet : on les nomme  $T_{10}$  et  $T_{1m}$  (symétriques l'un de l'autre par rapport au miroir  $(010)$ ). Les autres atomes  $T$  ont trois de leurs liaisons  $T-O-T$  dans un feuillet, la quatrième servant de lien avec le feuillet voisin ; on les nomme  $T_{20}$  et  $T_{2m}$ .

## 2 - Ordre Al/Si

Les feldspaths alcalins ont une composition variant de  $K Al Si_3 O_8$  (pôle orthose Or) à  $Na Al Si_3 O_8$  (pôle albite Ab). Les atomes  $T$  sont constitués de 1  $Al$  pour 3  $Si$ , quelle que soit la teneur en  $K$  et  $Na$ . A haute température les atomes  $Al$  et  $Si$  sont répartis de façon désordonnée sur les sites  $T_{10}$   $T_{1m}$   $T_{20}$  et  $T_{2m}$  : la phase potassique correspondante est la sanidine, la phase sodique est la monalbite, toutes deux monocliniques. Par trempe rapide, le désordre est conservé, la sanidine reste monoclinique, mais le réseau de la phase sodique se déforme et devient triclinique : on obtient l'albite dite haute température qui est désordonnée.

Si le refroidissement est lent, il y a mise en ordre des atomes  $Al$  et  $Si$ , l'aluminium se concentrant dans le site  $T_{10}$ . La symétrie devient alors triclinique. Le feldspath potassique ordonné est appelé microcline, le feldspath sodique ordonné est appelé albite basse température. La mise en ordre  $Al/Si$  dans le feldspath potassique peut se faire avec une étape intermédiaire dans laquelle les atomes d' $Al$  occupent statistiquement 50% des sites  $T_{10}$  et  $T_{1m}$ , alors que les sites  $T_{20}$  et  $T_{2m}$  sont exclusivement occupés par des  $Si$ . Le feldspath conserve alors la symétrie monoclinique : il s'agit de l'orthoclase.

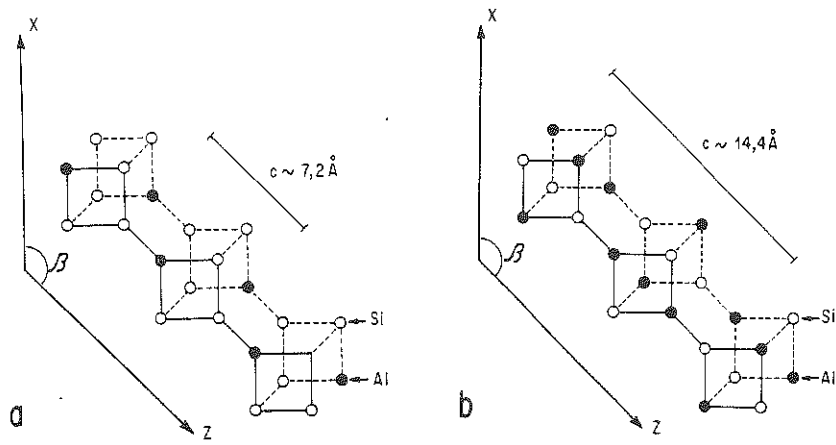


Figure 28 : Période le long de l'axe c. Pour l'albite ordonnée (a) et pour l'anorthite, (b).

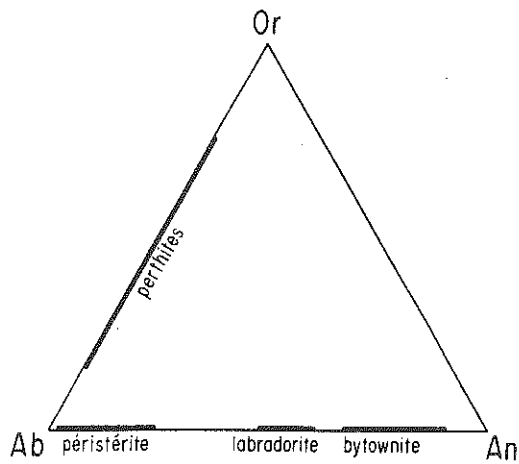


Figure 29 : Domaines de composition des différentes exsolutions dans les feldspaths.

Les plagioclases ont une composition qui varie du pôle albite  $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$  au pôle anorthite (An)  $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ . Le rapport Al/Si varie donc de 1/3 à 1 selon la teneur en anorthite. Le résultat de la mise en ordre des Al et Si dépend donc de la composition du plagioclase. L'arrangement ordonné dans le cas de l'anorthite impose une périodicité double le long de l'axe c par rapport à l'albite (Figure 28).

### 3 - Domaines d'immiscibilité.

Alors qu'à haute température, il y a solution solide continue entre les pôles Or ( $\text{K Al Si}_3 \text{O}_8$ ) et Ab ( $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$ ) d'une part, et les pôles Ab et An ( $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ ) d'autre part, il existe à basse température des domaines d'immiscibilité dans les feldspaths alcalins (perthites), et dans les plagioclases (péristérite, labradorite, bytownite (Figure 29).

### 4 - Macles par pseudo-symétrie

La sanidine (K - désordonnée) et l'orthoclase (K - partiellement ordonnée) sont monocliniques. Les autres feldspaths : microcline (K - ordonné), albite haute température (Na - désordonné), albite basse température (Na - ordonné), plagioclases sont tricliniques avec des angles  $\alpha$  et  $\gamma$  voisins de  $90^\circ$ . Ils peuvent présenter des macles par pseudo-symétrie monoclinique : macle de l'albite (symétrie par rapport à (010) et macle du péricline (rotation autour de [010])(Figure 30).

### 5 - Variation des paramètres avec la composition et le degré d'ordre

	$a_A^\circ$	$b_A^\circ$	$c_A^\circ$	$\alpha^\circ$	$\beta^\circ$	$\gamma^\circ$
sanidine	8,60	13,03	7,18	$90^\circ$	116,0	90
microcline	8,59	12,97	7,22	90,6	115,9	87,7
albite H.T.	8,16	12,67	7,11	93,5	116,4	90,3
albite B.T.	8,14	12,79	7,16	94,3	116,6	87,7
anorthite B.T.	8,18	12,80	14,17	93,2	115,8	91,2

Les variations qui apparaissent dans ce tableau montrent que les paramètres réticulaires, déterminés par diffraction des rayons X, peuvent être dans certaines conditions, des indicateurs de la composition ou du degré d'ordre du feldspath étudié. Pour cela on utilise parfois certaines distances interréticulaires ou les paramètres de la maille réciproque.

## VII - TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE - APPLICATIONS.

### 1 - Paramètre d'ordre à l'équilibre thermodynamique

L'évaluation de l'occupation des sites T dans un feldspath alcalin peut se faire à partir de la longueur moyenne des liaisons T - O obtenue par détermination de la structure (Ribbe et Gibbs, 1969). Il est donc possible d'établir



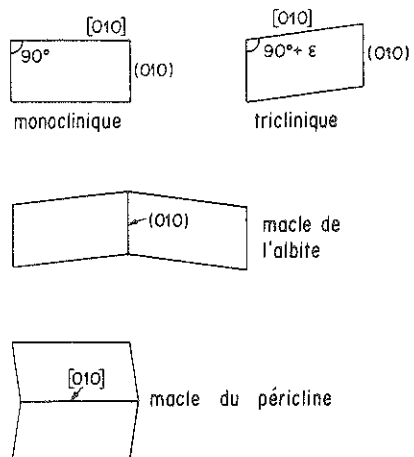


Figure 30 : Macle de l'albite et macle du péricline.

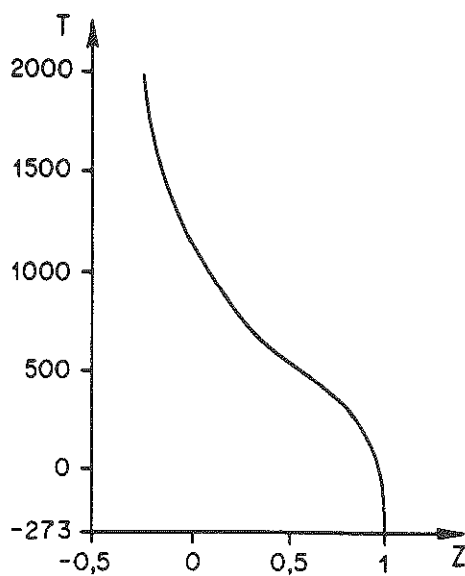


Figure 31 : Paramètre d'ordre  $Z$  dans un feldspath monoclinique en fonction de la température d'équilibre (d'après Hovis, 1974).

des corrélations entre les dimensions de la maille cristalline (ou certaines distances interréticulaires), et l'état d'ordre du cristal.

Cet état d'ordre peut être défini en utilisant les paramètres d'ordre suivants (Thompson, 1969) :

$$\begin{aligned} X &= N_{Al}(T_{20}) - N_{Al}(T_{2m}) \\ Y &= N_{Al}(T_{10}) - N_{Al}(T_{1m}) \\ Z &= [N_{Al}(T_{10}) + N_{Al}(T_{1m})] - [N_{Al}(T_{20}) + N_{Al}(T_{2m})] \end{aligned} \quad [31]$$

où les  $N_x(y)$  représentent les fractions atomiques des atomes  $x$  dans les sites  $y$ .

Pour les feldspaths alcalins monocliniques, les sites 0 et m sont équivalents (même taux d'occupation), et les paramètres d'ordre deviennent :

$$\begin{aligned} X &= 0 \\ Y &= 0 \\ Z &= 2 [N_{Al}(T_1) - N_{Al}(T_2)] \end{aligned} \quad [32]$$

Pour une série d'une dizaine de feldspaths alcalins monocliniques, Hovis (1974) a établi la corrélation suivante entre le paramètre d'ordre et les dimensions de la maille :

$$Z = 7,6344 - 4,3584 b + 6,8615c$$

De plus, à partir de mesures calorimétriques, Hovis a obtenu des valeurs thermodynamiques correspondant à la mise en ordre Al - Si (ce feldspath restant monoclinique). Il obtient ainsi une relation entre le paramètre d'ordre  $Z$  et la température d'équilibre thermodynamique :

$$T(K) = \frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta S - 2R \operatorname{arth} [4Z/(3 + Z^2)]} \quad [33]$$

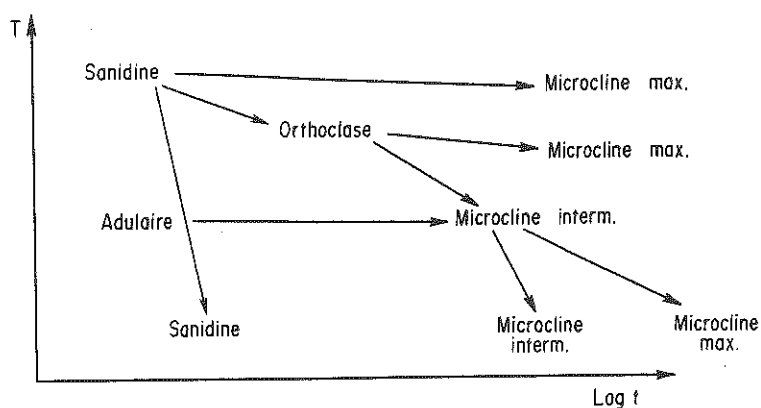
expression dans laquelle  $\Delta U$ ,  $\Delta V$  et  $\Delta S$  sont les différences des valeurs de  $U$ ,  $V$  et  $S$  pour  $Z = 1$  et  $Z = -1$ ,  $R$  étant la constante des gaz parfaits.

Hovis a ainsi tracé la variation de  $Z$  en fonction de la température d'équilibre (Figure 31), les effets de la pression sont négligeables.

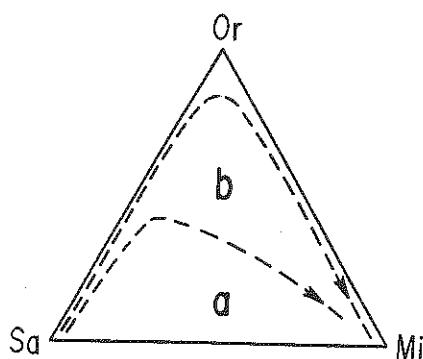
Comme les autres géothermomètres celui-ci suppose atteint un équilibre : la température calculée correspond à celle pour laquelle il y a un minimum d'enthalpie libre pour le paramètre d'ordre  $Z$  déduit des dimensions de la maille.

## 2 - Chemin de mise en ordre

L'exemple ci-dessus ne s'applique qu'à une fraction limitée des feldspaths alcalins, puisqu'il suppose un feldspath monoclinique. La mise en ordre totale d'un feldspath, qui conduit à un microcline maximum, peut se faire, ou non, par l'intermédiaire de l'orthoclase, feldspath monoclinique partiellement ordonné. Les différents chemins de mise en ordre, selon la vitesse de refroidis-



**Figure 32** : Représentation, sur un diagramme TTT, de la formation des différents feldspaths potassiques (d'après Putnis et McConnell, 1980).



**Figure 33** : Passage de la sanidine au microcline, directement (a) ou par l'intermédiaire de l'orthoclase (b).

sement sont indiqués sur un diagramme de type T T T (Figure 32).

Le passage direct de sanidine à microcline (one-step) ou en passant par l'orthoclase (two-steps) sont symbolisés sur la figure 33. Si on connaît le trajet suivi, on a une idée de la vitesse de refroidissement.

Blasi et de Pol Blasi (1980) ont fait cette détermination pour des feldspaths potassiques des anatexites du Mont Pélago, en utilisant la méthode suivante :

Les paramètres réciproques  $b^*$  et  $c^*$  d'un feldspath alcalin permettent de déterminer sa composition et son état d'ordre (Figure 34a). Dans un diagramme  $b^* c^*$  tous les feldspaths se trouvent dans un quadrilatère de sommets albite HT, albite BT, sanidine et microcline. Le degré d'ordre varie de la sanidine au microcline ; on le mesure au moyen d'un paramètre  $\Delta(b^* c^*)$  qui vaut 0 pour la sanidine et 1 pour le microcline.

Une représentation analogue peut être effectuée sur un diagramme faisant intervenir les angles réciproques  $\alpha^*$  et  $\gamma^*$ , et de même, on définit un paramètre  $\Delta(\alpha^* \gamma^*)$  pour mesurer l'ordre (Figure 34b).

Ces deux paramètres n'évoluent pas de la même manière selon que la mise en ordre se fait directement (one step) ou par l'intermédiaire de l'orthoclase (two-steps). En effet, le passage de la sanidine à l'orthoclase se fait sans variation des angles  $\alpha^*$  et  $\gamma^*$  puisque le cristal reste monoclinique, alors que les paramètres  $b^*$  et  $c^*$  varient. En reportant la variation de  $\Delta(\alpha^* \gamma^*)$  en fonction de  $\Delta(b^* c^*)$  (Figure 34c), on fait apparaître les deux chemins possibles pour la mise en ordre de la sanidine. La conclusion de Blasi et de Pol Blasi pour les anatexites du Mont Pélago d'une mise en ordre "one-step" n'est pas sans ambiguïté compte tenu de la position sur le diagramme des points qu'ils obtiennent à partir de la mesure des paramètres par diffraction des rayons X.

Par contre, le degré d'ordre des feldspaths potassiques du granite du Mont Pélago plus faible que celui des anatexites, indique un refroidissement plus rapide du granite.

### 3 - Autres désordres dans les feldspaths

Le désordre Al et Si dans les sites tétraédriques est en désordre de substitution. Selon les conditions de refroidissement, l'évolution de la mise en ordre est différente, et l'état d'ordre résultant est une caractéristique très importante du feldspath.

Les feldspaths peuvent aussi présenter d'autres situations de désordre telles qu'elles ont été définies au paragraphe IV.

#### 3a - Désordre de position

Dans la structure de l'albite, les atomes de sodium sont placés dans

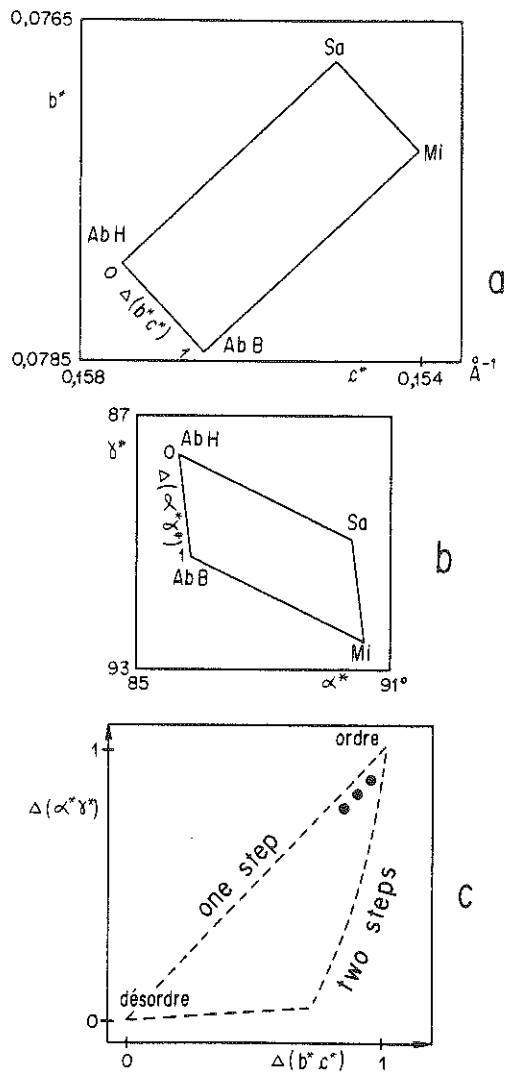


Figure 34 : Mise en ordre a : définition du paramètre d'ordre  $\Delta(b^*c^*)$   
 b : définition du paramètre d'ordre  $\Delta(\alpha^*\gamma^*)$   
 c : mise en ordre "one-step" ou "two-step".  
 Les points expérimentaux sont ceux de Blasi et de Pol Blasi (1980).

les cavités laissées par la charpente de tétraédres  $TO_4$ . Mais à l'intérieur de ces cavités existeraient plusieurs positions énergétiquement aussi favorables. A haute température, les taux d'occupation statistique de ces positions seraient égaux, donnant à l'albite une symétrie monoclinique (la monalbite). A plus basse température, un des sites serait occupé préférentiellement, conférant ainsi une symétrie triclinique à l'albite (Harlow, 1982).

### 3b - Désordre de réseau

Dans les plagioclases intermédiaires, le rapport Al/Si dépend du rapport Ca/Na. La description précise de la structure doit tenir compte de ces rapports. Megaw (1960) a montré que l'empilement des atomes pouvait être décrit à l'aide de pseudo-mailles pouvant être décalées l'une par rapport à l'autre par une translation correspondant à une fraction d'une période du réseau. Il s'agit là d'un désordre de réseau.

## VIII - EXSOLUTION - APPLICATIONS

### 1 - Détermination du diagramme T T T

Lors des premiers stades d'exsolution par décomposition spinodale, il y a cohérence totale entre les domaines exsolvés, et la différence de composition entre deux domaines voisins est très faible : la dimension de la maille du réseau varie continument d'un domaine à l'autre. Un diagramme de diffraction électronique d'un tel cristal présente, pour une réflexion donnée, une tâche unique accompagnée d'une trainée.

Au contraire, si l'exsolution s'est produite par nucléation, la différence de composition, donc de paramètres réticulaires est importante dès le début de la transformation. Pour une réflexion donnée, la tâche de diffraction est dédoublée. L'examen de diagrammes de diffraction électronique effectués sur des échantillons exsolvés permet donc, dans le cas des feldspaths alcalins, de distinguer le régime d'exsolution.

C'est ce qu'ont effectué Owen et McConnell (1974) sur un feldspath alcalin homogène (composition Or 37 Ab 63, c'est à dire proche du sommet de la courbe de solvus) recuit à des températures comprises entre 380 et 650°C, pendant des durées variant de 0,5 à 720 heures. Reportant leurs observations sur un diagramme T T T (Figure 35), ils ont mis en évidence les limites des deux régimes d'exsolution.

Ce diagramme, établi au moyen d'expériences de recuit à température constante, ne peut pas être exploité directement lorsqu'il y a variation de la température du cristal, en particulier lors du refroidissement d'une roche. Comparons en effet l'évolution de l'exsolution (Figure 36) à température constante

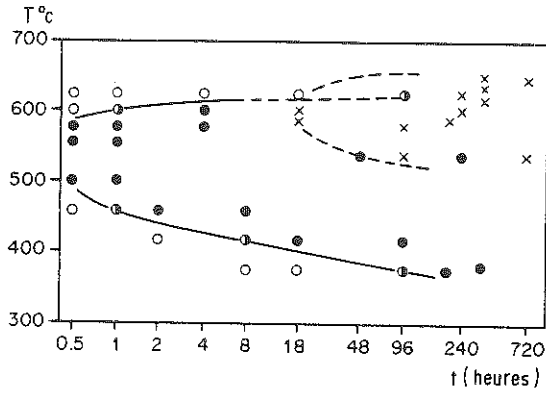


Figure 35 - Détermination expérimentale du diagramme TTT de l'exsolution dans les feldspaths alcalins. Cercles : phase homogène. Ronds pleins : décomposition spinodale. Croix : nucléation.

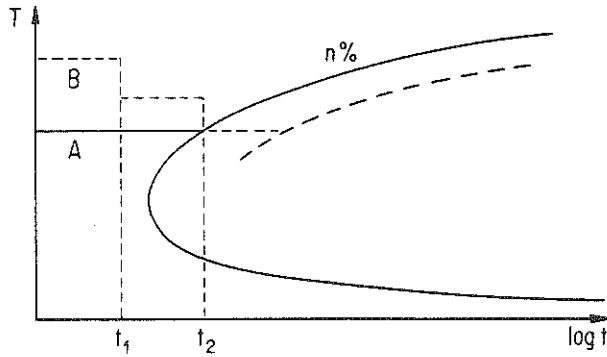


Figure 36 - Les trajets A (température constante) et B (refroidissement régulier) ne donnent pas le même taux de transformation.

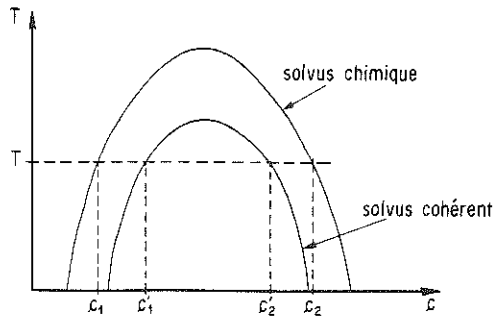


Figure 37 - Composition des deux phases exsolvées selon la température d'exsolution pour une exsolution incohérente ( $c_1$  et  $c_2$ ) ou cohérente ( $c_1'$  et  $c_2'$ ).

(trajet A) et à température décroissante représentée pour la commodité comme un refroidissement par paliers (trajet B). Au temps  $t_1$ , la transformation est plus avancée pour le trajet A que pour le trajet B. Au temps  $t_2$ , n% de la transformation sont effectués pour le trajet A, mais il faut attendre plus longtemps pour obtenir le même taux de transformation sur le trajet B.

## 2 - Evaluation de la température d'équilibre thermodynamique lors d'une transformation d'exsolution.

Connaissant le solvus des feldspaths alcalins à une pression donnée, il est en principe possible d'établir une correspondance entre la composition des deux phases exsoluées et la température d'équilibre thermodynamique. Pour une même température il existe théoriquement deux possibilités pour la composition des phases selon que l'exsolution est cohérente ou incohérente (solvus cohérent ou solvus chimique) (Figure 37).

Les dimensions de la maille d'un feldspath alcalin sont liées à sa composition (cf. § VI.5), mais du fait de la cohérence partielle ou totale des lamelles d'exsolution, les réseaux des deux phases sont déformés et c'est le volume de la maille qui permet de déterminer la composition des phases. Khisina et al. (1982) ont comparé les compositions ainsi déterminées à celles déduites de la composition globale du feldspath obtenue à la microsonde électronique et de la largeur relative des lamelles des deux phases. Ils ont obtenu des résultats incompatibles avec les solvus des feldspaths alcalins déterminés expérimentalement. Cet échec est probablement lié au fait que les exsolutions observées dans les feldspaths ne sont généralement pas obtenues à l'équilibre thermodynamique.

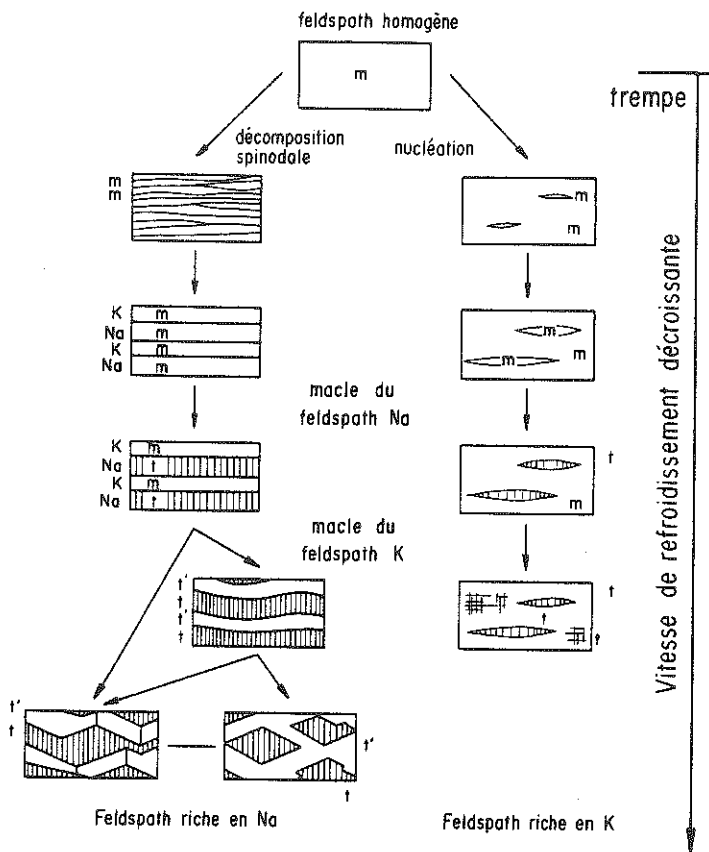
## 3 - Cinétique de refroidissement, et aspect des cryptoperthites

L'alternance de domaines sodiques et potassiques dans un feldspath alcalin, constitue une perthite. Certaines perthites, décelées par diffraction des rayons X, sont trop fines pour être visibles au microscope optique : on les appelle cryptoperthites. L'utilisation de la microscopie électronique par transmission a permis de voir ces cryptoperthites et d'en distinguer plusieurs catégories.

Lors du refroidissement d'un feldspath alcalin homogène, plusieurs transformations peuvent se produire.

- une exsolution entre domaines sodiques et potassiques dont la cinétique est assez rapide.
- une mise en ordre des Al et Si dont la cinétique est lente.
- une transformation monoclinique → triclinique de la phase sodique, quel que soit le degré d'ordre.





**Figure 38** - Aspect de différentes cryptoperthites observées à l'échelle du microscope électronique, selon la vitesse de refroidissement (d'après Willaime et al., 1976).

- la formation de macles dans les phases tricliniques pseudo-monocliniques.

Ces diverses transformations peuvent s'effectuer simultanément, ou l'une après l'autre selon les conditions du refroidissement, et produire des cryptoperthites de caractéristiques différentes. Plusieurs stades d'évolution des cryptoperthites ont été décelés et étudiés par microscopie électronique ; le schéma de la figure 38 suggère une corrélation entre le type de cryptoperthite obtenu, et la vitesse de refroidissement (Willaime et al., 1976).

#### 4 - Cinétique de refroidissement et largeur des lamelles d'exsolution

Après formation des lamelles d'exsolution, celles-ci ont tendance à grossir afin de réduire l'enthalpie libre totale du système, selon la loi (cf.V-4):

$$\lambda = \lambda_0 + C t^{1/3}$$

Yund et Davidson (1978) ont déterminé expérimentalement la valeur du paramètre C dans le cas des feldspaths alcalins, pour des températures comprises entre 470 et 560°C :

$$C \text{ (en } \text{\AA} / \text{jour}^{1/3}) = 1,78 \times 10^8 \exp (-25\,000/RT)$$

Ils déterminent ainsi une période initiale des lamelles  $\lambda_0$ , de l'ordre de 75 Å (Figure 39). En extrapolant leurs résultats, ils prévoient qu'un refroidissement régulier de 0,01 degré par an conduirait à une périodicité de 5 500 Å.

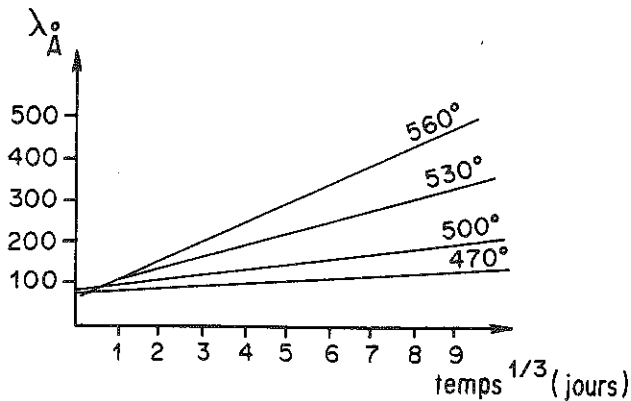


Figure 39 - Variation de la période des lamelles d'exsolution selon la température et la durée du grossissement (D'après Yund et Davidson, 1978).

Yund et Chapelle (1980) appliquent ces résultats pour déterminer l'histoire thermique de deux coulées de lave rhyolitique hyperalcaline (Big Bend National Park, Texas). La coulée basale a 80 m d'épaisseur ; la coulée supérieure est d'épaisseur indéterminée du fait de l'érosion ; les deux coulées sont séparées par 2 m de tuff.

A partir de la mesure de la périodicité des lamelles d'exsolution en fonction de la hauteur du prélèvement dans les deux coulées, les auteurs évaluent l'histoire thermique de la lave qu'ils comparent à des calculs de flux thermique. L'accord n'est qu'approximatif ce qui s'explique par l'absence de contrôle géologique, l'incertitude sur la température du solidus et sur l'effet de la teneur en Ca sur la position du solvus et de la spinodale.

Brown et al. (1983) ont étudié la périodicité des lamelles d'exsolution dans un pluton de syénite. Ils observent une variation presque linéaire de cette périodicité en fonction de la hauteur de l'échantillon dans la série. La aussi, la teneur en Ca peut avoir une influence sur la périodicité des lamelles, car elle augmente avec la hauteur dans la série.

#### IX - CONCLUSION

Les exemples ci-dessus de mise en ordre, ou d'exsolution dans les feldspaths montrent que le résultat de la transformation dépend de la cinétique de refroidissement. On peut, dans certains cas, évaluer l'histoire thermique du minéral, mais il n'est pas possible de déterminer une température de transformation.

Des études analogues ont été effectuées pour des transformations se produisant dans d'autres familles de minéraux : pyroxènes, sulfures (voir Putnis et Mc Connell, 1980). Les critères qui permettent d'établir une chronologie dans les différents événements auxquels a été soumis le minéral sont souvent tirés de l'étude de la texture fine du cristal observée au moyen de la microscopie électronique.

Les phénomènes de cinétique présentés dans ce chapitre peuvent en grande partie être extrapolés aux autres transformations de phase et aux réactions entre minéraux. Un équilibre minéralogique ne peut être utilisé comme géothermomètre qu'après contrôle de la cinétique de transformation.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARTH T.F.W. (1969) Feldspars - Wiley, London, 261p.
- BLASI A., DE POL BLASI C. (1980) Highly ordered triclinic feldspars from Mt Pélago anateixites (Argentera Massif, Maritime Alps)  
Bull. Minéral. 103, 209-216.
- BLEY F. (1981) Transformations ordre-désordre dans les solutions solides. in "Les transformations de phases dans les solides minéraux".  
V. Gabis et M. Lagache Ed. Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, p. 245-301.
- BROWN W.L., BECKER S.M., PARSONS I. (1983) Cryptoperthites and cooling rate in a layered syenite pluton : a chemical and TEM study.  
Contrib. Mineral. Petrol. 82, 13-25.
- CAHN J.W. (1961) On spinodal decomposition.  
Acta Metallurgica 9, 795-801.
- CRAIEVICH A.F., ZANOTTO E.E., JAMES P.F. (1983) Kinetics of sub-liquidus phase separation in silicate and borate glasses.  
A review  
Bull. Minéral. 106, 169-184.
- GABIS V., LAGACHE M. (1981) Les transformations de phase dans les solides minéraux  
Société française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, 646 p.
- HARLOW G.E. (1982) The anorthoclase structures : the effects of temperature and composition.  
Amer. Mineral. 67, 975-996.
- HOVIS G.L. (1974) A solution calorimetric and X-ray investigation of Al-Si distribution in monoclinic potassium feldspars. in : "The feldspars" W.S. Mac Kenzie et J. Zussman ed. Manchester University Press, p. 114-144.
- KHISINA N.R., SMETANNIKOVA O.G. (1983) Cryptoperthites of alkali feldspars : coherency and lattice deformation.  
13th I.M.A. General Meeting p. 363.
- KRIVOGLAZ M.A., SMIRNOV A.A. (1964) The theory of order-disorder in alloys. Mac Donald Ltd., London.
- MARTIN G. (1981) Théorie de la demixtion et de la coalescence. in : "Les transformations de phases dans les solides minéraux" V. Gabis et M. Lagache ed. Société française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, p. 459-497.
- MEGAW H.D. (1959) Order and disorder in the feldspars.  
Min. Mag. 32, 226-241.
- MEGAW H.D. (1960) Order and disorder. III The structure of the intermediate plagioclase feldspars.  
Proc. Roy. Soc. London 259A, 184-202.

- OWEN D.C., Mc CONNELL J.D.C. (1974) Spinodal unmixing in alkali feldspars. in : "The feldspars" W.S. Mac Kenzie et J. Zussman ed. Manchester University Press, p. 424-439.
- PUTNIS A. Mc CONNELL J.D.C. (1980) Principles of Mineral Behaviour. Blackwell Scientific Publications, Oxford. 257 p.
- RIBBE P. H. (1975) Feldspar Mineralogy  
Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy. 525 p.
- RIBBE P.H., GIBBS G.V. (1969) Statistical analysis of mean Al/Si-O bond distances and the aluminum content of Tetrahedra in feldspars.  
Amer. Mineral. 54, 85-94
- SMITH J.V. (1974) Feldspar Minerals 2 vol. Springer, Berlin, 627 et 690 p.
- THOMPSON J.B. (1969) Chemical reactions in crystals  
Amer. Mineral, 54, 341-375.
- WILLAIME C., BROWN W.L., GANDAIS M. (1976) Physical aspects of exsolution in natural alkali feldspars. in : "Electron Microscopy in Mineralogy". M.R. Wenk ed., Springer Berlin, p. 248-257.
- YUND R.A., CHAPPLE W.M. (1980) Thermal histories of two lava flows estimated from cryptoperthite lamellar spacings.  
Amer. Mineral. 65, 438-443.
- YUND R.A., DAVIDSON P. (1978) Kinetics of lamellar coarsening in cryptoperthites.  
Amer. Mineral. 63, 470-477.

## CHAPITRE IV

# MINERAL POLYMORPHISM AND ONE-COMPONENT SYSTEMS

Alan B. THOMPSON

## MINERAL POLYMORPHISM AND ONE-COMPONENT SYSTEMS

Alan B. THOMPSON

### I - MINERAL POLYMORPHS IN NATURE

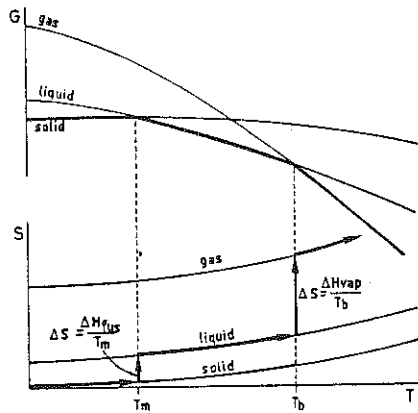
A number of minerals have several polymorphs which occur in rocks. If they can be identified easily and their P-T stabilities are known, they can be used as crude geobarometers and thermometers. Common examples include:

$\text{SiO}_2$	-quartz, tridymite, cristobalite, coesite, stishovite,
$\text{CaCO}_3$	-calcite, aragonite.
$\text{H}_2\text{O}$	-ice, (steam and water are common non-mineral polymorphs)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	-microcline, sanidine (and other feldspars).
$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	-andalusite, sillimanite, kyanite.

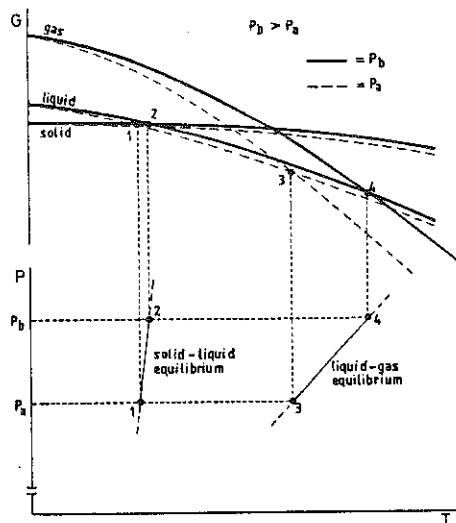
To better understand how their stabilities depend upon pressure and temperature we need to consider the variation of  $\Delta G_f^\circ$  (Gibbs energy (free enthalpy) of formation) with P and T.

### II - EQUILIBRIA AND THE CHANGE OF G WITH T AT CONSTANT PRESSURE

The curves in Figure 1 show the variation of  $\Delta G_f^\circ$  (here simply G), and entropy, S, as a function of increasing T at constant P. The slopes  $(\partial G/\partial T)_P$  for solid, liquid and gas are all negative, as S must be positive.  $(\partial G/\partial T)_P$  is largest for the gas, as it has the largest molar entropy. Because the more stable form has the lowest molar free-enthalpy, the stable segments of the G-T curves are therefore shown with heavy lines. The intersection of the G-T curves for solid-liquid is the melting point ( $T_m$ ), and that of liquid-gas is the boiling point ( $T_b$ ). Reactions such as melting or boiling are called "first-order reactions", because the first derivatives of G, i.e.  $(\partial G/\partial T)_P = -S$  and  $(\partial G/\partial P)_T = +V$ , are discontinuous, with an abrupt change in value at  $T_m(P_m)$ ,  $T_b(P_b)$ . Because many mineral reactions show a great dependence upon pressure, we should consider how  $\Delta G_f^\circ$  varies with pressure for liquid, solid and gas equilibria.



**Figure 1** : Variation of G (free enthalpy) and S (entropy) with temperature (T) at constant pressure for these phases (gas, liquid, solid) in a one-component system. From Dickerson, (1969, p.224).



**Figure 2** : Relation between G-T (free enthalpy-temperature) curves at pressures  $P_b > P_a$  and the P-T diagram (from Dickerson, 1969, p.226).



### III - EQUILIBRIA AND THE CHANGE OF G WITH P

We may construct polybaric G-T curves if we know the change in free enthalpy with pressure,  $(\partial G/\partial P)_T = +V$ . The relative positions of G-T curves, for two pressures ( $P_b > P_a$ ) are shown for each of gas, liquid and solid in Figure 2. The displacement of the intersections causes the shift of the melting point and boiling point curves recorded in the P-T diagram beneath. Because the gas is the most compressible, the  $dP/dT$  of the liquid-gas curve is much less than the  $dP/dT$  of the solid-liquid curve.

It is necessary to consider how such two-phase curves in P-T space terminate. One possibility is a triple point and another is a critical point.

### IV - THE CHANGE OF G WITH T AND P AND THE OCCURRENCE OF A CRITICAL POINT

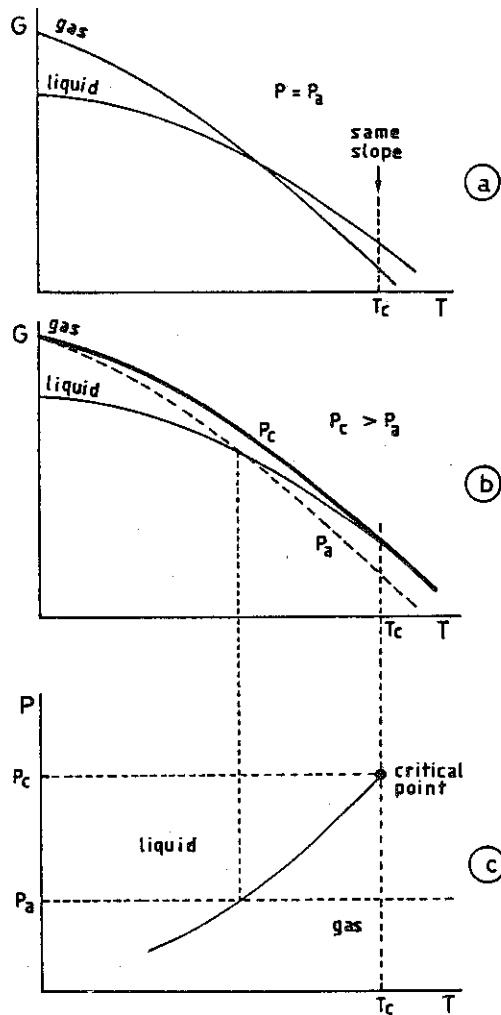
Consider an isobaric G-T section at  $P=P_a$  for gas and liquid. At sufficiently high temperature the slope of the liquid free energy curve will equal that of the gas (Figure 3a), because the second derivative  $(\partial^2 G/\partial T^2)_P = -(\partial S/\partial T)_P = -C_p/T$ , and the heat capacity,  $C_p$ , of a liquid, is greater than that of a gas with which it is in equilibrium.

At a temperature  $T_c$  for  $P = P_a$ , because the G-T curves for liquid and gas will have the same slope,  $(\partial G/\partial T)_P = -S$ , they will have the same molar entropies (Figure 3a).

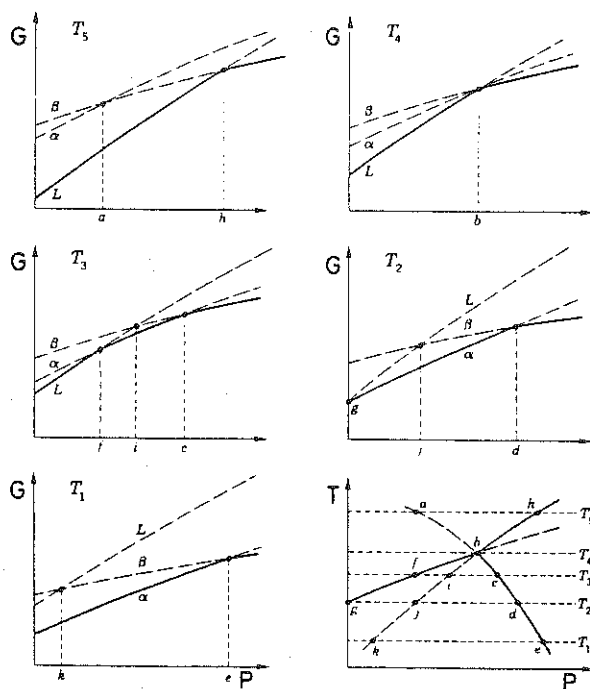
If the pressure is raised, G for the gas will increase faster than for the liquid, because  $(\partial G/\partial P)_T = +V$ . At some pressure at temperature  $T_c$ , the molar volumes of gas and liquid will be equal and both the slopes and absolute values of the G-T curves will coincide (Figure 3b). At the critical point (Figure 3c), at  $P_c - T_c$ ; G; S; V and H will be identical in gas and liquid. Thus the critical point is a termination of the liquid-gas curve after which (in P-T space) neither phase is distinguishable and therefore appropriately we should deal with a "supercritical fluid".

### V - FREE ENTHALPY-PRESSURE CURVES FOR A ONE-COMPONENT SYSTEM

To emphasize that  $(\partial G/\partial P)$  in nature is just as important as  $(\partial G/\partial T)$ , schematic isothermal G-P diagrams are shown (Figure 4) for  $T_5 > T_4 > T_3 > T_2 > T_1$ . Because the phase with the lowest G in any P range is the stablest one, these are shown by heavy lines. The resulting P-T diagrams is shown at the bottom right. Note at  $T_4$  the three G-P curves intersect at a triple point. In the P-T diagram, full lines show stable equilibria and dashed lines show metastable equilibria. This diagram applies for a system in which  $V^L > V^a > V^B$  and  $S^L > S^B > S^a$ .



**Figure 3 :**  $G$ - $T$  (free enthalpy-temperature) diagrams at different pressures ( $P_c > P_a$ ) and the explanation for a liquid-gas critical point (from Dickerson, 1969, p.237).



**Figure 4 :** G-P (free enthalpy-pressure) diagrams at different temperatures ( $T_5 > T_4 > T_3 > T_2 > T_1$ ) and the formation of a triple point in the P-T diagram (from Gordon, 1968, p.33).

That such P-T diagrams are not the same in all cases may be seen by comparing phase relations for "normal" substances and the "common" substance-H<sub>2</sub>O.

#### VI - PRESSURE-TEMPERATURE AND VOLUME-ENTROPY DIAGRAMS FOR "NORMAL" SUBSTANCES AND FOR H<sub>2</sub>O

The P-T diagram deduced from the G-P diagrams for the case  $V^L > V^a > V^B$  and  $S^L > S^a > S^B$  is typical (normal) for most substances (Figure 5a,b). For H<sub>2</sub>O, because the ice-I structure collapses on melting and the molar volume decreases, the solid-liquid line has a negative dP/dT (Figure 5c,d). It should be noted that the other ice polymorphs are denser than liquid-H<sub>2</sub>O and their melting curves show positive dP/dT (Figure 6).

V-S diagrams show the same relations as P-T diagrams (Figure 5). In both cases,  $S_{\text{gas}} > S_{\text{liquid}} > S_{\text{solid}}$ . For H<sub>2</sub>O,  $V_{\text{gas}} > V_{\text{ice-I}} > V_{\text{liquid}}$ , whereas for normal substances  $V_{\text{gas}} > V_{\text{liquid}} > V_{\text{solid}}$ .

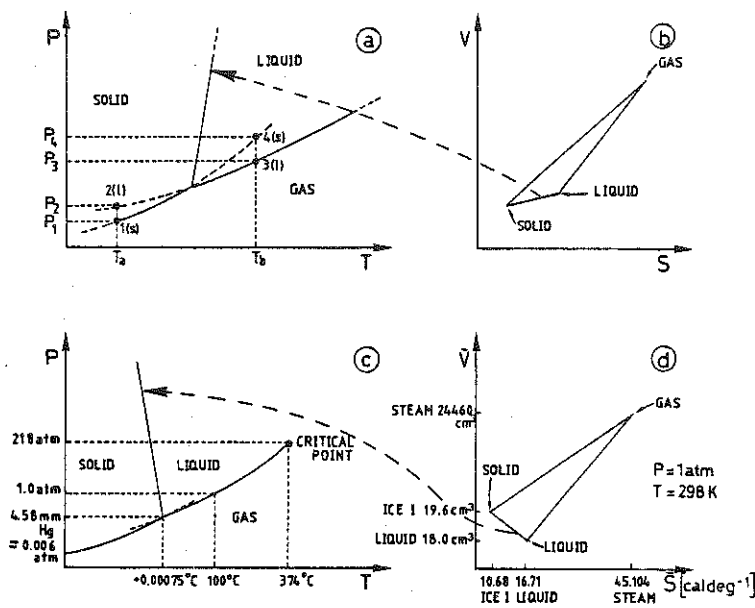
#### VII - THE PHASE RULE AND ONE-COMPONENT SYSTEMS IN NATURE

In a one-component system, by definition C=1. Some oxide components occur as phases in nature, H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, etc. For other minerals, e.g. Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, the mineral formula clearly represents the best choice of component for the polymorphic reactions. Three polymorphic (two-phase) transformations meet at a triple point in P-T space.

The number of coexisting phases:  $\Phi = 3$  at the triple point (invariant).  
 may be determined by inspection:  $\Phi = 2$  along the lines (univariant).  
 of the phase diagram. :  $\Phi = 1$  in the fields (divariant).

The number of independent :  $v = 0$  at the triple point, P-T fixed (inv.)  
 variables:  
 (variance =  $v$ ) may also be :  $v = 1$  along the lines, P or T fixed (univ.)  
 evaluated from the equilibrium :  $v = 2$  in the fields, P and T variable (div.)  
 phase diagram.

Thus an examination of the equilibrium phase relation for a one-component system, where P and T are the intensive variables, reveals one formulation for the "phase-rule".



**Figure 5 :** Relation between P-T (pressure-temperature) diagrams (from Dickerson, 1969, p.233) and VS (volume-entropy) diagrams at the triple points for a "normal" substance (a,b) and for  $H_2O$  (c,d, where in fact volume-entropy data for  $H_2O$  at 1 atmosphere and 298 K are plotted).

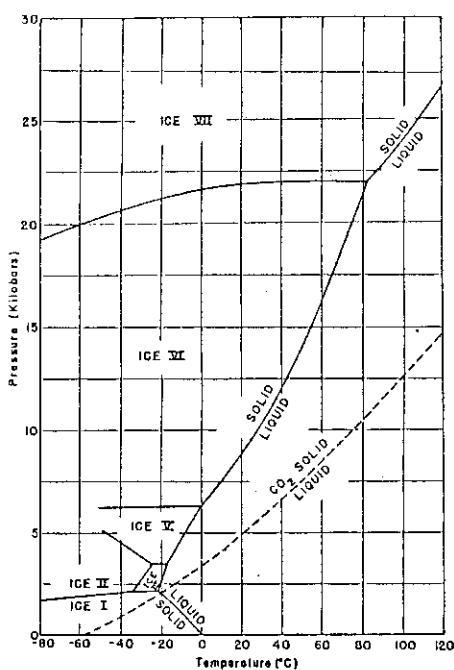


Figure 6a : P-T diagram for H<sub>2</sub>O (from G.C. Kennedy and W.T. Holser, in Clark, 1966, p.373). The CO<sub>2</sub> solidus is included in the original figure but is not discussed here.

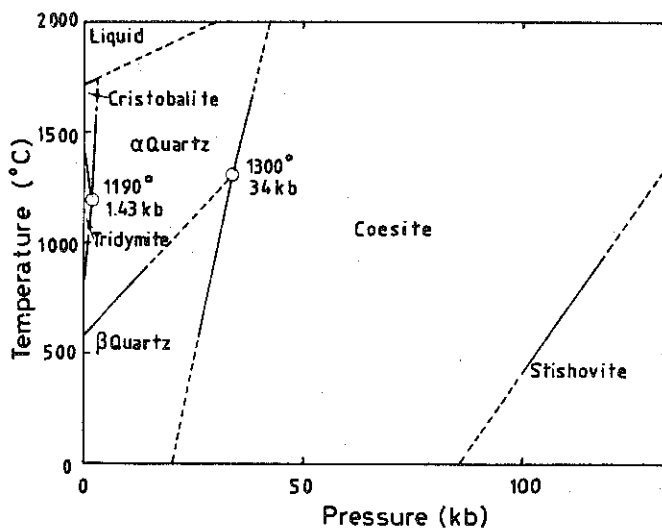


Figure 6b : P-T diagram for SiO<sub>2</sub> (from Ehlers, 1972, p.157).

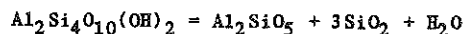
$$\begin{array}{rccccccc} v & = & c & - & \phi & + & 2 \\ \text{variance} & = & \text{number of components} & - & \text{number of phases} & + & 2 \end{array}$$

VIII - EXERCISE TO CALCULATE THE  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  PHASE DIAGRAM

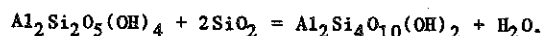
- a) From the following thermodynamic data determine the relative stability of kyanite-andalusite-sillimanite (data from Robie et al., U.S.G.S Bull. 1452, (1978) p.339-343)

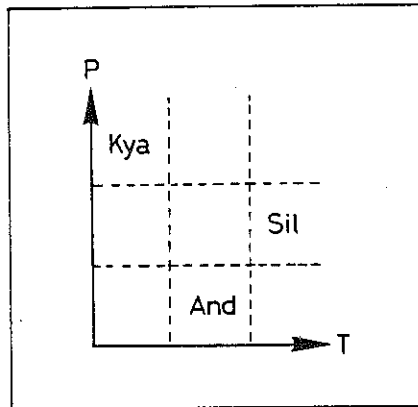
	Kyanite (p.339)	Andalusite (p.341)	Sillimanite (p.343)	
$\Delta G_f^{\circ}(298,1)$	-2441'276+/-1920	-2439'892+/-2100	-2438'988+/-1750	J mol <sup>-1</sup>
$S^{\circ}(298,1)$	83.76+/-0.34	93.22+/-0.42	96.11+/-0.42	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$V^{\circ}(298,1)$	4.409+/-0.007	5.153+/-0.004	4.99+/-0.004	J bar <sup>-1</sup>

- b) Use the approximations  $\Delta G_T \sim +\Delta VAP$  and  $\Delta G_P \sim -\Delta SAT$  and the Clapeyron-equation ( $dP/dT = \Delta S/\Delta V$ ) to calculate a P-T diagram. We will call this approximation the "affinity-displacement" method.
- c) Draw schematic G-T diagrams for the 3 cases:
- (i) a fixed pressure higher than the triple point
  - (ii) at the pressure of the triple point
  - (iii) a fixed pressure lower than the triple point
- d) To consider how the preservation of mineral polymorphs may be influenced by other components in nature, we will consider a few reactions in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . In the presence of quartz and  $\text{H}_2\text{O}$ , the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs can form the hydrates pyrophyllite and kaolinite at temperatures below about 400°C. With the help of the mol. percent triangle  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  and the G-T diagrams in (c) draw the phase-relationships between pyrophyllite, kyanite or andalusite, quartz and  $\text{H}_2\text{O}$  on the P-T diagram:

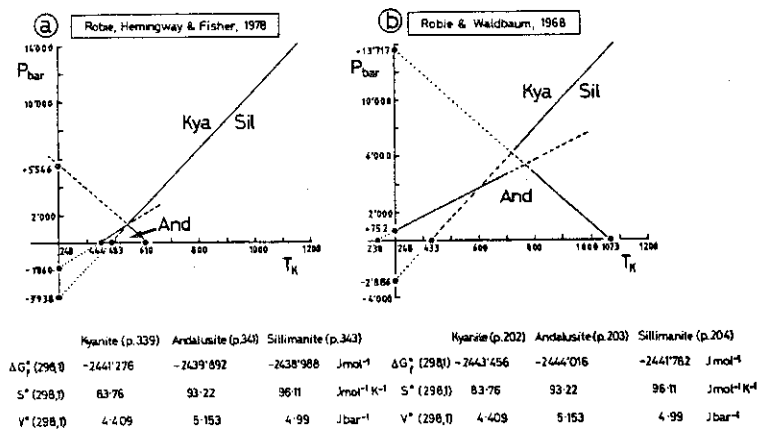


and between kaolinite, pyrophyllite, quartz and  $\text{H}_2\text{O}$ .





**Figure 7** : Relative P-T stability of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs based on entropy and volume data.



**Figure 8** : Calculated P-T stability diagram for  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs using data from two different thermodynamic tabulations and the "affinity displacement" method.



IX - SOLUTION OF THE  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  PHASE DIAGRAM PROBLEM

- a) Because kyanite has the most negative  $\Delta G_f^{\circ}(298,1)$  it will be the stable phase at (298,1) for these values. The relative P-T stabilities deduced from V-S values are as shown in Figure 7.
- b) It is clear that we have neglected the error limits on G, S and V data and not corrected for changing G and S with T (i.e. assumed  $\Delta C_p = 0$ ). The following values are obtained, neglecting errors:

	$\Delta G_{298}$	$\Delta S$	$\Delta V$	$dP/dT$
And-Kya	+1384	+ 9.46	+0.744	12.72
Sil-And	+ 904	+ 2.89	-0.163	-17.73
Sil-Kya	+2288	+12.35	+0.581	21.26
	J mol <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J bar <sup>-1</sup>	bar K <sup>-1</sup> .

Using  $\Delta G \sim -\Delta SAT$  at 1 bar pressure we obtain,

$$\text{And-Kya } \Delta T \sim -1384/-9.46 = 146 + 298 = 444 \text{ K} : dP = 146 \times 12.72 = -1857$$

$$\text{Sil-And } \Delta T \sim -904/-2.89 = 312 + 298 = 610 \text{ K} : dP = 312 \times 17.73 = +5531$$

$$\text{Sil-Kya } \Delta T \sim -2288/-12.35 = 185 + 298 = 483 \text{ K} : dP = 185 \times 21.26 = -3933.$$

Using  $\Delta G \sim \Delta V \Delta P$  at 298 K we obtain,

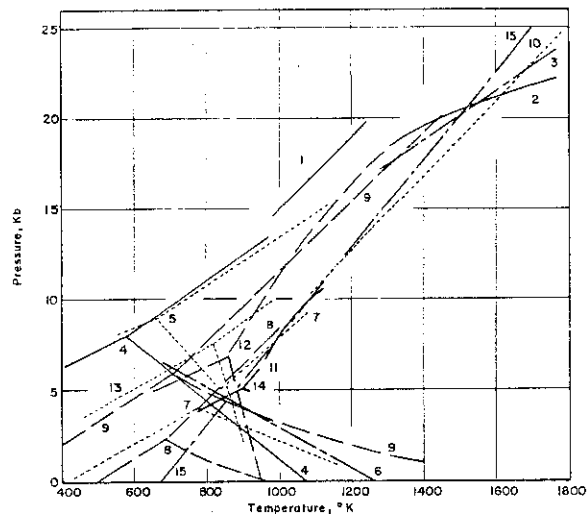
$$\text{And-Kya } \Delta P \sim -1384/+0.744 = -1860 \text{ bar}$$

$$\text{Sil-And } \Delta P \sim -904/-0.163 = +5546 \text{ bar}$$

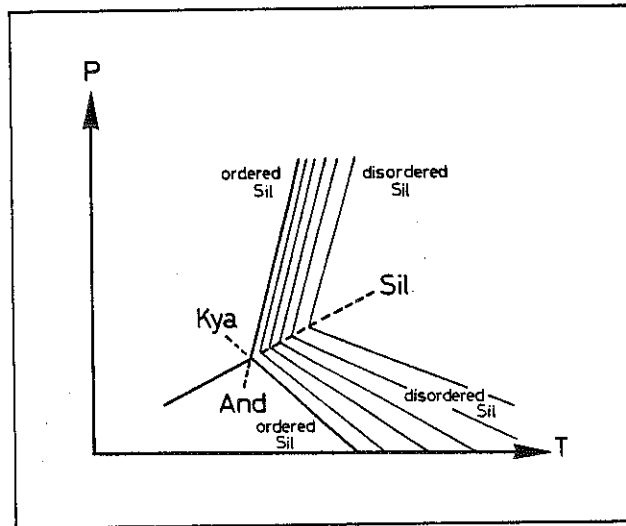
$$\text{Sil-Kya } \Delta P \sim -2288/+0.581 = -3938 \text{ bar.}$$

It is useful to compare the calculated diagrams (Figure 8) for two sets of G data (S and V the same). The differences principally arise from  $\Delta H_f^{\circ}$  values which are very difficult to obtain by calorimetric methods. They do not dissolve easily in HF for acid-solution calorimetry and the uncertainties are large when they are dissolved in  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_4$  melts in molten-salt calorimetry. The geological interpretation will be clearly different depending upon which values are used. The choice is left to the reader as it is necessary to consider the errors and assumptions in the calculations as well as the method used.

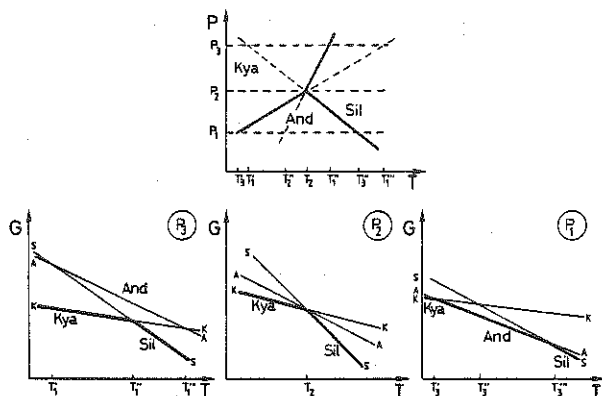
Figure 9 shows a variety of published  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  phase relations (Zen, 1969). More recent studies have shown much greater agreements between Kya-Sil and Kya-And phase relations. Most of the discrepancies result from And-Sil



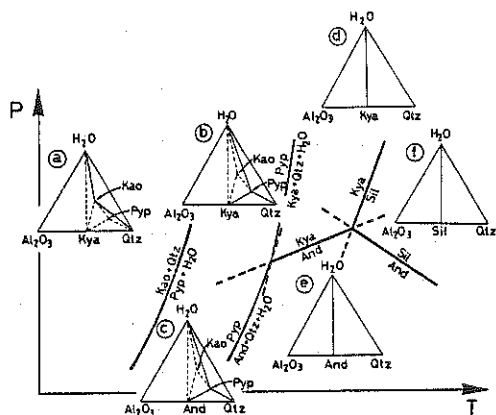
**Figure 9** : A selection of experimental data on  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  phase relations (from Zen, 1969, p.298).



**Figure 10** : A schematic illustration of how Al/Si disorder in Sil, could displace And-Sil and Kya-Sil phase boundaries.



**Figure 11** : Schematic G-T diagrams for three pressures ( $P_3 > P_2 > P_1$ ) showing the relative stability of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs. The actual lines should be slightly curved (Figure 1).



**Figure 12** : The relationship of the stability fields of pyrophyllite and kaolinite to the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs, with excess quartz and  $\text{H}_2\text{O}$ . Near the triple point each polymorph is shown stable with  $\text{H}_2\text{O}$  and quartz. At lower T, the hydrate pyrophyllite will form permitting the assemblages  $\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Pyp} + \text{Qtz}$ ;  $\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Pyp} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pyp} + \text{Qtz} + \text{H}_2\text{O}$ . At still lower T, Kao + Qtz replaces Pyp +  $\text{H}_2\text{O}$  permitting these mineral assemblages in the  $\text{H}_2\text{O}$ -deficient region; Kao + Pyp +  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ; Pyp +  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  + Qtz; Kao + Pyp + Qtz. It will be noticed that the three-mineral assemblages are stable without  $\text{H}_2\text{O}$  at temperatures below the dehydration boundaries.

boundaries. In our calculations we also neglected Al-Si disorder in sillimanite; this could result in a diagram like Figure 10.

Figure 11 shows the schematic G-P-T relations among  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs and Figure 12 shows some lower-T transformations with presence of quartz and water. (Figure 12, a, b, c).

#### X - USE OF MINERAL POLYMORPHS IN GEOBAROMETRY-GEOTHERMOMETRY

It is common practice in the geological literatures to use the relative stability of mineral polymorphs as pressure-temperature indicators. The finding of an "abnormal" polymorph means either that the mineral crystallized outside of its stability field or that it crystallized within its stability field but was preserved by kinetic factors.

The occurrence of aragonite in some blueschists has been considered diagnostic of high-P metamorphism. The fact that some marine organisms build their skeletons from aragonite, and others from calcite, has been explained because of chemical impurities (e.g.  $\text{SrCO}_3$  has the aragonite structure at room P and T) or because of kinetic factors. So clearly there are some chemical constraints for polymorphic reactions.

The finding of stishovite and coesite in meteoritic impact craters supports their high pressure origin. At low pressures, however, tridymite and cristobalite can grow in the quartz stability field.

The preservation of sanidine in volcanic rocks and in metasandstones in contact aureoles around intrusions, is related to kinetic factors which inhibit transformation to microcline during cooling.

The regional distribution of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs, Kya, And, Sil is often considered diagnostic of different metamorphic regimes following tectonic processes. To understand to what extent the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs may be used to assign P-T conditions we will examine some aspects of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs in terms of stability, chemical impurities and mineral kinetics.

From the form of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  phase diagram calculated above, it is clear that the occurrence of one polymorph only limits P-T equilibration conditions in a very broad way relative to a triple point. If we find two- or three  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs in a single specimen or across a large regional metamorphic terrain what does this tell us about equilibration conditions?

##### 1 - $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ phase diagrams

The variations in the available phase diagrams reflects the fact that because the  $\Delta G^0_f$  differences are so small it is very hard to locate the equilibrium boundaries experimentally (Figure 9). Indirect calculations are

equally as unreliable as the uncertainties on each  $\Delta G_f^0$  is greater than the maximum difference between them over the whole P-T range of interest. It is extremely difficult to measure  $\Delta H_f^0$  for  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  by calorimetric methods (see above). Experimental studies based upon growth or disappearance of polymorphs are made difficult by kinetic problems (see below) and the difficulties of distinguishing them by X-ray powder methods.

Chemical impurities such as  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  shift the phase boundaries considerably due to unequal solution in the three polymorphs, and Al/Si disorder in sillimanite means that the And-Sil and Kya-Sil boundaries can easily vary from experiment to experiment.

## 2 - Kinetics of $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ transformations

Because it is not uncommon to find a coexistence of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs in metamorphic rocks, it is necessary to determine if univariant or invariant conditions are commonly achieved or whether kinetic factors control the natural coexistence? The kinetic details of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  transformations are not well known, but we can illustrate the problems with some simple diagrams. Figure 13 shows a schematic isobaric Ttr (TTT) diagram. Temperature (T) is plotted against  $\log t$  (time) relative to an equilibrium boundary (e.g. Kya-Sil) where the equilibrium temperature is  $T_e$ . The C-shaped curves below  $T_e$  for the Sil-Kya transformations show schematic values of  $\tau$  (amount of transformation, 5 % just after the start of transformation and 95 %, close to the finish). The C-shape results from the different temperature dependence of nucleation and diffusion-controlled growth (Putnis and McConnell, (1980), p. 145). The curves above  $T_e$  for the Kya-Sil transformations show only the lower part of the Ttr curve.

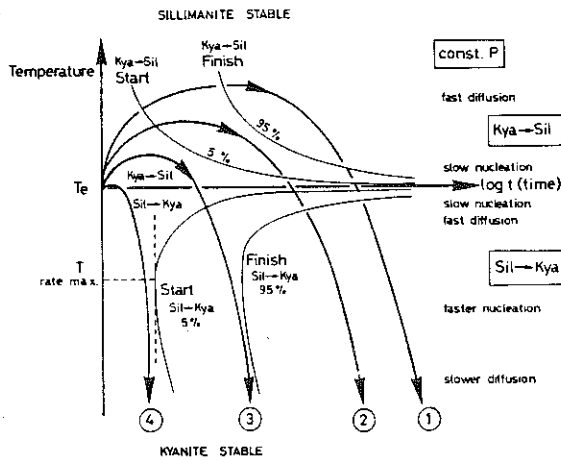
We will consider some CCT (constant cooling rate transformation) paths for the Kya-Sil transformation. Beginning at  $T_e$ , path 1 passes through the Kya-Sil transformation such that all Kya is converted to Sil. On passing  $T_e$ , because of slow nucleation rates for Sil, the kyanite may remain although unstable.

Along path 2 the Kya-Sil transformation begins but does not go to completion. On passing through  $T_e$ , as with path 1 the kyanite may remain although sillimanite is stable.

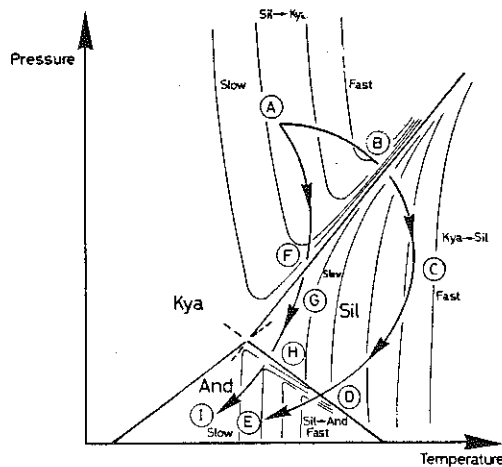
Along path 3, the Kya-Sil transformations will not start. If Sil was present it would certainly convert to Kya on cooling.

Along path 4, no transformation occurs.

We may extend our CCT diagrams to elevated pressures and consider some schematic PTt paths (Figure 14). The lines of constant transformation rate (isokines) are as yet relatively schematic. The PTt paths refer to the uplift



**Figure 13** : Schematic isobaric Ttr diagram for Kya-Sil transformations. Schematic T-t paths 1,2,3, and 4 are shown relative to the 5 % (start) and 95 % (finish) transformation curves (drawn by analogy with Putnis and McConnell, 1980, Figures 6:13, 6:14). Although most Ttr diagrams are determined isothermally, the curves shown here are intended to represent continuous cooling transformation (CCT) curves determined at constant cooling rate.



**Figure 14** : Schematic P-T diagram showing  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  equilibrium boundaries, uplift part of PTt paths ABCDE, AFGHI, and lines of constant transformation rate (isokines). Transformations can only start once the nucleation barrier has been passed and this cannot easily occur in the vicinity of the equilibrium boundary.

segments. Beginning at point A along path ABCDE, Kya would begin to transform to Sil between BC, but the transformation could not start until the equilibrium boundary had been "overstepped" enough to permit sillimanite nucleation. Even if this path took several million years both Kya and Sil could remain in this sample. Even though the transformation to And should begin at D, perhaps only partial conversion of Sil to And would occur. In such a rock all three  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs might be found but the PTt path passed nowhere near the triple point.

Along the path AFGHI, Kya may never transform to Sil between FH or to And along HI, because kinetics are unfavourable. A path passing from A directly through the triple point could preserve Kya and perhaps And (formed from Kya), but would not be expected to produce Sil. Thus the finding of all three  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs in a rock sample must mean, on the basis of these kinetic considerations, that the PT path passed to much higher temperatures than the equilibrium triple point.

- 3 - The regional metamorphic distribution of mineral polymorphisms alone is of limited use in geothermometry -barometry!

The above discussion emphasises the caution that should be exercised when using mineral polymorphs for geothermometry-barometry. Other methods discussed elsewhere in this volume should be used in addition whenever possible.

#### XI-ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful to K. Malmstroem for drafting the figures and processing the manuscript and to C.H. Heinrich, E.H. Perkins, J. Ridley, D.C. Rubie and A. Weisbrod for helpful comments.

## REFERENCES

- DICKERSON R. (1969) Molecular Thermodynamics, Benjamin, Menlo Park, p.222-239
- EHLERS E.G. (1972) The Interpretation of Geological phase Diagrams, Freeman, San Francisco, p.112,157
- GORDON P. (1968) Principles of Phase Diagrams in Materials Systems, McGraw-Hill, New York, p.33
- KENNEDY G.C., HOLSER W.T. (1966) Pressure-volume-temperature and phase relations of water and carbon dioxide. in: 'Handbook of Physical Constants'. S.P. Clark ed., Geol. Soc. America Memoir 97, p.373
- PUTNIS A., McCONNELL J.D.C. (1980) Principles of Mineral Behaviour, Blackwells, Oxford, p.150-151
- ROBIE R., HEMINGWAY, B.S., FISHER, J.R. (1978) Thermodynamics properties of minerals and related substances at 289.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Survey Bull. 1452, 456
- ROBIE, R., WALDBAUM, D.R. (1968) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K (25.0°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Survey Bull. 1259, 256
- ZEN, E-An. (1969) The stability relations of the polymorphs of aluminum silicate. A survey and some comments Am. Jour. Sci. 267, 297-309



CHAPITRE V

**Fe-Mg CONTINUOUS CRYSTALLINE SOLUTIONS  
IN GARNET AND CORDIERITE  
AND THEIR USE IN GEOTHERMOMETRY - BAROMETRY**

Alan B. THOMPSON

# Fe-Mg CONTINUOUS CRYSTALLINE SOLUTIONS IN GARNET AND CORDIERITE AND THEIR USE IN GEOTHERMOMETRY - BAROMETRY

Alan B. THOMPSON

## I - Fe-Mg CRYSTALLINE SOLUTIONS ARE NEARLY IDEAL IN MANY MINERALS

Many common rock forming minerals show continuous crystalline solutions between  $\text{Fe}^{2+}$  and Mg end-members. There is much evidence to suggest that these are close to ideal crystalline solutions, in which case we may relate activity of the Fe (or Mg) component directly to its mol fraction ( $X_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ , or  $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ ) as obtained from chemical analysis of the minerals. Such assumptions considerably simplify the calibration of the P-T-X relationships of coexisting minerals and help to explain their compositional variation as functions of P, T and other variables.

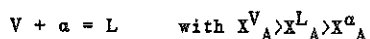
## II - PROJECTIONS OF P-T-X RELATIONS INTO BINARY T-X, P-X, AND P-T DIAGRAMS

As an introduction to the more complex relationships in mineral reactions we will consider the triple points among solid ( $\alpha$ ) - liquid (L) - gas (V) shown for the two end-member systems (A and B) in Figure 1. The  $dP/dT$  for equivalent end-member reactions are similar in sign and magnitude. The location of the end-member invariant points and univariant lines depends upon the relative solubility of components A and B in the three phases V, L,  $\alpha$ .

As shown in Figure 2 each of the three phases V, L and  $\alpha$  are regarded as completely miscible solutions between the components A and B. Therefore, each of the three loops represents a continuous reaction involving complete binary solutions (A to B), which may be written as:



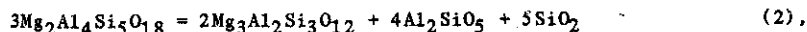
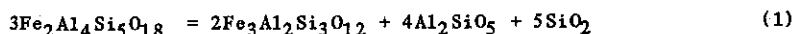
They intersect at a discontinuity, where the reaction is



From Figures 1 and 2 we see that there is a relationship between the P-T of the end-member reactions in system A-B, and that in P-T-X space the mineral compositions lie on loops in isobaric-T-X sections or in isothermal-P-X sections.

### III - Fe-Mg RELATIONS BETWEEN GARNET AND CORDIERITE COEXISTING WITH $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ + QUARTZ

Consider the end-member reactions between garnet, cordierite (anhydrous), sillimanite, and quartz:



for which at equilibrium we may write:

$$2\mu[\text{Fe-Gar}] + 4\mu[\text{Sil}] + 5\mu[\text{Qtz}] - 3\mu[\text{Fe-Crd}] = 0 \quad (1a)$$

$$2\mu[\text{Mg-Gar}] + 4\mu[\text{Sil}] + 5\mu[\text{Qtz}] - 3\mu[\text{Mg-Crd}] = 0 \quad (2a).$$

For each phase, because we may relate the chemical potential of a component in a solution ( $\mu_i$ ) to a standard chemical potential ( $\mu_i^\circ$ ) through a term including the activity ( $a_i$ ), we may write the equilibrium condition for the mineral reaction as

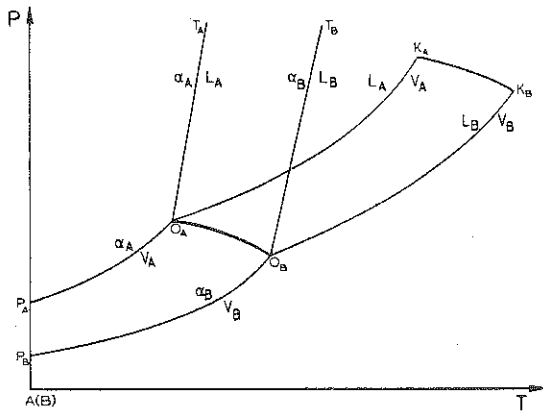
$$\Sigma \mu_i = \Sigma \mu_i^\circ + nRT \Sigma \ln a_i \quad (3).$$

Thus, for (1a) and (2a) at equilibrium with pure sillimanite and quartz (unit activity for both), we may write

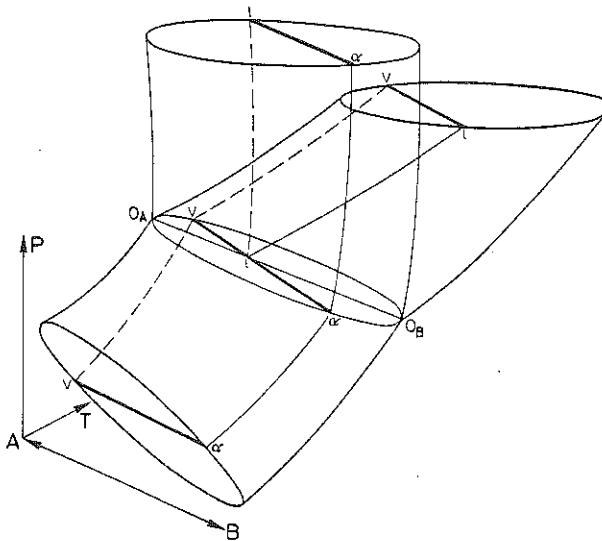
$$2\mu^\circ[\text{Fe-Gar}] + 4\mu^\circ[\text{Sil}] + 5\mu^\circ[\text{Qtz}] - 3\mu^\circ[\text{Fe-Crd}] = -RT \ln [a_{\text{Fe-Gar}}^{\text{Gar}}]^2 [a_{\text{Fe-Crd}}^{\text{Crd}}]^{-3} \quad (4)$$

and

$$2\mu^\circ[\text{Mg-Gar}] + 4\mu^\circ[\text{Sil}] + 5\mu^\circ[\text{Qtz}] - 3\mu^\circ[\text{Fe-Crd}] = -RT \ln [a_{\text{Mg-Gar}}^{\text{Gar}}]^2 [a_{\text{Mg-Crd}}^{\text{Crd}}]^{-3}. \quad (5).$$



**Figure 1** : P-T (pressure-temperature) diagrams with triple points for two pure end-member systems A and B, among solid ( $\alpha$ ), liquid (L) and gas (V). From Prince (1966, p.61).



**Figure 2** : P-T-X (pressure-temperature-composition (A-B)) loops for the continuous reactions V- $\alpha$ , L- $\alpha$ , V-L. The discontinuity  $V + \alpha = L$  occurs at the intersections of the loops. From Prince (1966, p.60).

For the case of end-member reactions (1) and (2), the right-hand side of (4) and (5) would be zero, because for pure phase the activity is unity ( $a = 1$ ).

Values of  $\Delta H^0/R$  and  $\Delta S^0/R$  may be obtained from the  $\text{PH}_2\text{O-T}$  coordinates of end-member reactions if the stoichiometric coefficients and molar volumes are known. These data are used to obtain variation of free-enthalpy ( $\Delta G^0$ ) with  $P$ ,  $T$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , etc. Free-enthalpy ( $\Delta G$  or  $\Delta G^0$ ) is often expressed in terms of the chemical potential ( $\Delta\mu$  or  $\Delta\mu^0$ ).

For the anhydrous reactions (1) and (2), the equilibrium condition ( $\Delta\mu^0=0$ ) may be represented by

$$\Delta\mu^0/RT = \Delta H^0/RT - \Delta S^0/R + P\Delta V_s^0/RT \quad (6)$$

Thus relation (4) may be written as

$$\begin{aligned} \Delta\mu^0_{\text{Fe}}/RT = & -\ln(X_{\text{Fe}}^{\text{Gar}})^6(X_{\text{Fe}}^{\text{Crd}})^{-6} \\ & + \Delta H^0_{\text{Fe}}/RT - \Delta S^0_{\text{Fe}}/R + P\Delta V^0_{\text{Fe}}/RT \end{aligned} \quad (7)$$

and rewriting relation (5), we obtain

$$\begin{aligned} \Delta\mu^0_{\text{Mg}}/RT = & -\ln(X_{\text{Mg}}^{\text{Gar}})^6(X_{\text{Mg}}^{\text{Crd}})^{-6} \\ & + \Delta H^0_{\text{Mg}}/RT - \Delta S^0_{\text{Mg}}/R - P\Delta V^0_{\text{Mg}}/RT \end{aligned} \quad (8)$$

Thus, for an anhydrous end-member reaction, a plot of  $\Delta V_s^0 P/RT$  against  $1/T_K$  will give slope and intercept values for  $-\Delta H^0/R$  and  $\Delta S^0/R$  (Figure 3a), where  $V_s^0$  is the volume change of pure solid phases, in  $\text{J bar}^{-1}$ . Although the equation of state in form of (6) above assumes that  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  are independent of temperature (that is,  $\Delta C_p$  is zero), this assumption is adequate for extrapolation over small ranges in temperature.

For a dehydration reaction the equilibrium condition ( $\Delta\mu^0 = 0$ ) may be represented by

$$\Delta\mu^0/RT = \Delta H^0/RT - \Delta S^0/R + P\Delta V_s^0/RT + x \ln f_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

where  $x$  is the number of moles of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  is the fugacity (which may be related directly to activity if a standard-state is specified). Thus a plot of  $(x \ln f_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta V_s^0 P/RT)$  against  $1/T_K$  will give a slope of  $-\Delta H^0/R$  and intercept of  $\Delta S^0/R$  (Figure 3b).

It is important to understand the thermodynamic relations between (Fe and Mg) end-member reactions (7) and (8) and the exchange equilibrium between the Fe-Mg crystalline solutions. A combination of these relationships is

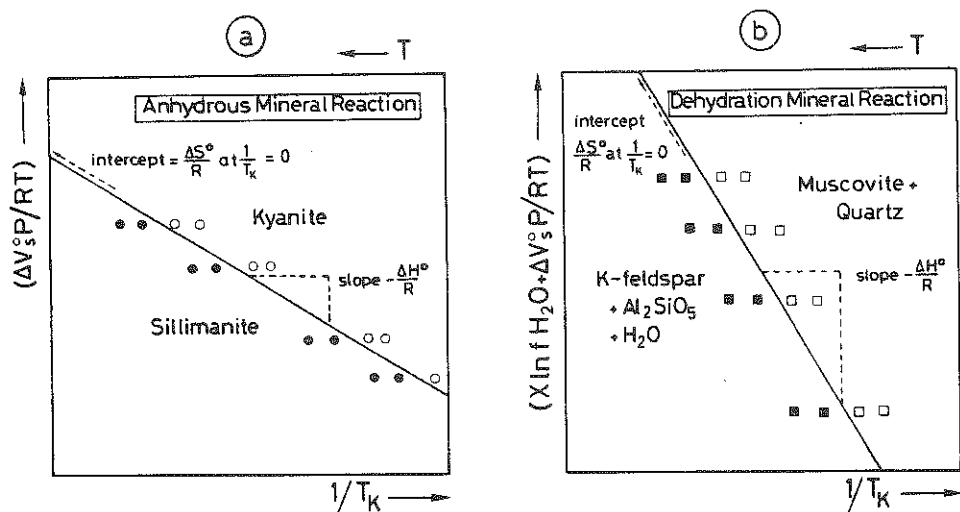


Figure 3 : Schematic linear plots of polybaric-polythermal equilibrium data for mineral reactions a) anhydrous, b) dehydration.

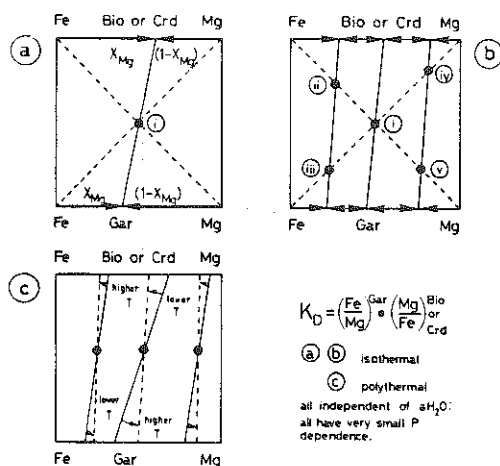


Figure 4 : Schematics of cation exchange among continuous crystalline solutions, Fe-Mg between garnet (Gar) and cordierite (Crd) or biotite (Bio).

a) isothermal-isobaric exchange of Fe-Gar + Mg-Bio or of Mg-Gar + Fe-Bio in the proportions of (i) will produce the indicated coexisting pair at equilibrium.

b) various mixtures of end-members (i through v) will produce the indicated final pairs. At constant  $P$  and  $T$  each pair at equilibrium will have the same  $K_D$  if the solutions are ideal.

c) Arrows show tie-line rotations expected with increasing  $T$ , proceeding to reduce the cation fractionation.

needed to describe the appropriate continuous reactions.

#### IV - DISTRIBUTION COEFFICIENTS AND EXCHANGE POTENTIALS

Subtracting (5) from (4) we obtain the exchange equilibrium

$$2[\text{Fe-Gar}] - 2[\text{Mg-Gar}] = 3[\text{Fe-Crd}] - 3[\text{Mg-Crd}] \quad (9)$$



Using chemical potentials and the equilibrium constant we obtain

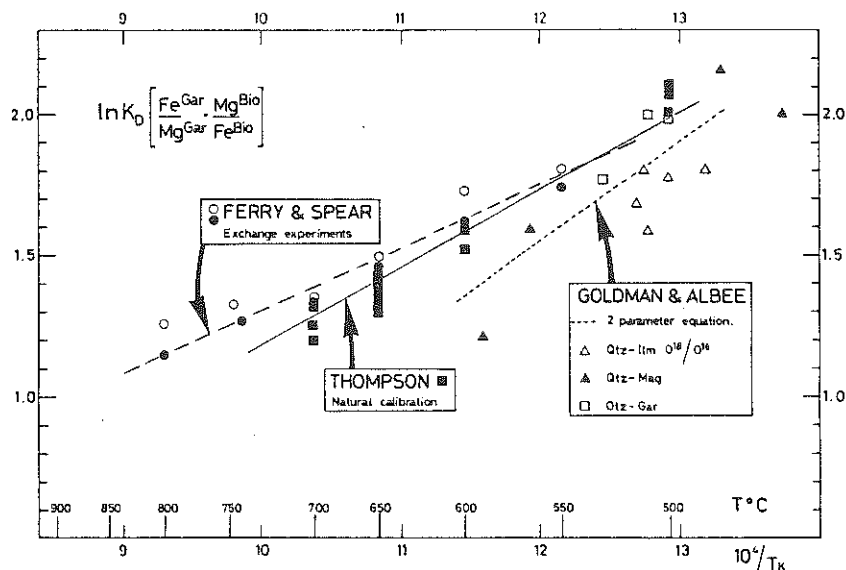
$$2(\mu^\circ[\text{Fe-Gar}] - \mu^\circ[\text{Mg-Gar}]) - 3(\mu^\circ[\text{Fe-Crd}] - \mu^\circ[\text{Mg-Crd}]) \\ = -RT \ln [a_{\text{Fe-Gar}}^{\text{Gar}}]^2 [a_{\text{Mg-Gar}}^{\text{Gar}}]^{-2} [a_{\text{Fe-Crd}}^{\text{Crd}}]^{-3} [a_{\text{Mg-Crd}}^{\text{Crd}}]^3 \quad (9b).$$

If it is assumed that Fe-Mg garnet and cordierite crystalline solutions are ideal ( $\gamma = 1$ ), then because there are 3 equivalent Fe-Mg sites in garnet,  $[a_{\text{Mg-Gar}}^{\text{Gar}}]$  may be approximated by  $(X_{\text{Mg}}^{\text{Gar}})^3$ . Similarly for the two equivalent sites in cordierite  $[a_{\text{Mg-Crd}}^{\text{Crd}}]$  may be approximated by  $(X_{\text{Mg}}^{\text{Crd}})^2$ . With these substitutions (9b) becomes

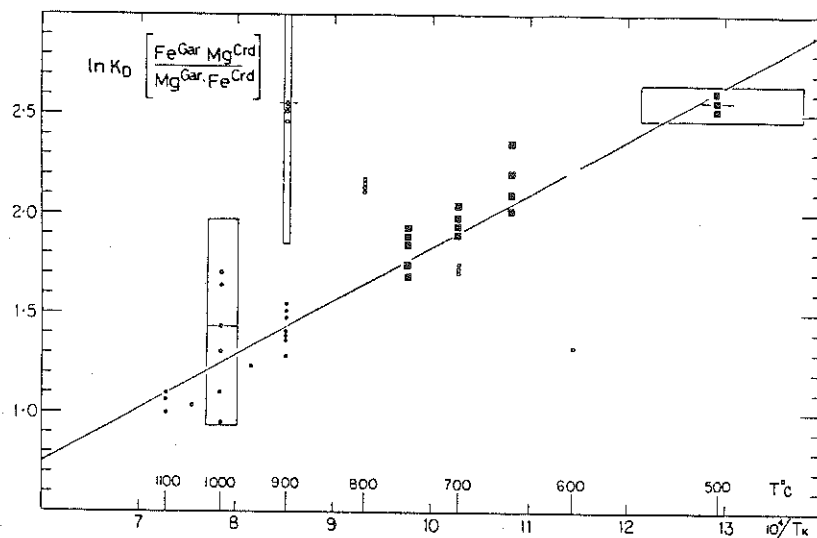
$$2\mu^\circ[\text{Fe-Gar}] + 3\mu^\circ[\text{Mg-Crd}] - 2\mu^\circ[\text{Mg-Gar}] - 3\mu^\circ[\text{Fe-Crd}] \\ = -RT \ln (X_{\text{Fe}}^{\text{Gar}})^6 (X_{\text{Mg}}^{\text{Crd}})^6 (X_{\text{Mg}}^{\text{Gar}})^{-6} (X_{\text{Fe}}^{\text{Crd}})^{-6} \\ = -6 RT \ln (X_{\text{Fe/Mg}}^{\text{Gar}}) (X_{\text{Mg/Fe}}^{\text{Crd}}) \quad (10).$$

The quantity  $(X_{\text{Fe/Mg}}^{\text{Gar}}) (X_{\text{Mg/Fe}}^{\text{Crd}})$  is the distribution coefficient ( $K_D$ , which is easily related to the equilibrium constant for an exchange reaction involving ideal solutions). The quantity on the left-hand side of (10) is the (Fe-Mg) exchange potential for the case of multicomponent ideal solutions. Additional components in natural phases (such as Mn) will be accounted for in the X terms (mol fractions in (10)). However, this model becomes inadequate as the crystalline solutions deviate from ideality, as for example the case of extensive solution of Ca in garnet. Although the  $K_D$  involves ferrous iron, if the natural phase contains  $\text{Fe}^{3+}$  forming an ideal solution with Al, then the activity of almandine in natural garnet may be approximated by  $(X_{\text{Fe}}^{\text{VIII}})^3 (X_{\text{Al}}^{\text{VI}})^2$ .

Before we can apply any of the above equilibria as geothermometers or geobarometers we should understand their dependence on intensive variables, such as P, T and  $\mu\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure 5** : A comparison of three calibrations for the temperature dependence of Fe-Mg exchange between garnet and biotite. Considering the different approaches, the agreement is remarkable, from Thompson (1976b, p.429), Goldman and Albee (1977, p. 756), Ferry and Spear (1978).



**Figure 6** : Plot of  $\ln K_D$  against  $1/T_K$  for Fe-Mg exchange between garnet and cordierite, obtained from natural assemblages (solid squares) where T could be estimated from other geothermometers and from experimental studies of several workers (solid circles and open circles), from Thompson (1976, p.429)



## V - EVALUATING THE EXCHANGE POTENTIALS

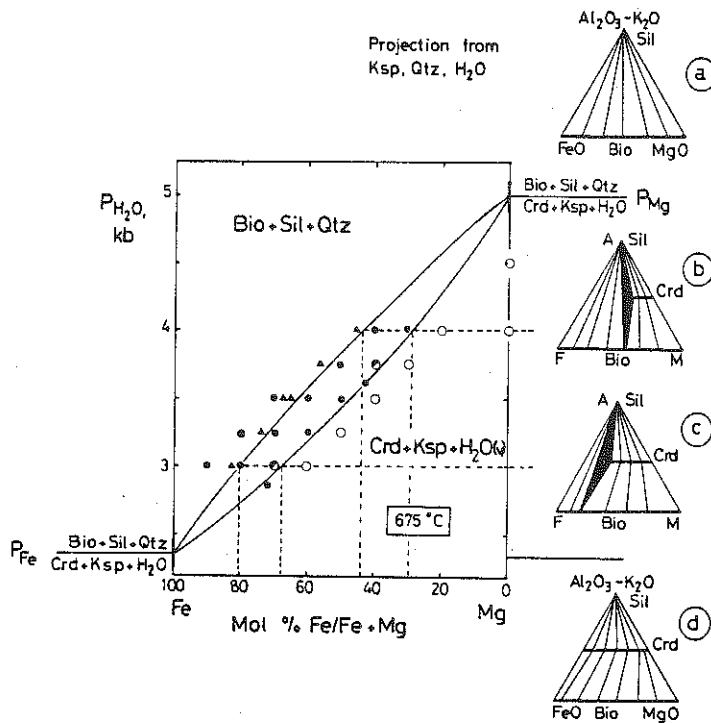
By experimentally exchanging cations between coexisting phases at known  $P$  and  $T$ , we may obtain values of  $K_D$  from the measured compositions of the minerals (Figure 4). Alternatively, if the minerals in metamorphic rocks are in complete equilibrium we may use one experimentally calibrated geothermometer to evaluate several other cation-exchange geothermometers, if measured  $K_D$  is sufficiently temperature dependent. Cation exchange reactions among ideal solutions even if they involve hydrates are themselves independent of  $a_{H_2O}$  and almost independent of pressure. If the mineral solutions are non-ideal, even  $a_{H_2O}$ -conserving cation exchange equilibria are dependent upon  $a_{H_2O}$  because changing  $a_{H_2O}$  at constant  $P$  and  $T$  may not affect the activities of all components equally (J.B. Thompson, pers. comm., 1983). Figure 5 shows three separate calibrations for the variation of  $\ln K_D(Fe/Mg)^{Gar}(Mg/Fe)^{Bio}$  with  $1/T_K$ . Because the exchange equilibrium applies even when other reacting phases are present (e.g.  $Sil+Qtz$ ), experimental studies on the continuous reactions that are described by  $P-X$  or  $T-X$  loops as in Figure 2, can also deliver values of the exchange potential. Some results for Fe-Mg exchange between  $Gar+Crd$  are shown in Figure 6.

Thus we may, in principal, use calibrated cation-exchange reactions as geothermometers. It remains to be shown how we can use other equilibria as geobarometers.

## VI - CONTINUOUS REACTIONS AND P-T-X LOOPS

Because most Fe and Mg minerals may be synthesised in both end-member systems it may be possible to locate in  $P-T$  space both end-member reactions. Alternatively, the width of the  $P-X$  or  $T-X$  loop may be experimentally investigated using intermediate compositions. For example, the experimental study by Holdaway and Lee (1977) has provided the data shown in Figure 7. The stoichiometric coefficients for the reaction are assumed to be the same in both end-member systems and also in the divariant-region of the isothermal  $P-X$  (Fe-Mg) loop (Figure 7). However, the coefficients depend upon the alumina content (actually  $Al_2Fm_{-1}Si_{-1}$  through the exchange  $AlAl = FmSi$ ) of the biotite. In nature it often appears that Fe-rich biotite are more aluminous than Mg-rich biotites, but we will assume that all maintain the same level of  $Al_2Fm_{-1}Si_{-1}$ .

In the isothermal  $P-X$  (Fe-Mg) section in Figure 7, above about 5 kbar no cordierite ( $Crd$ ) is stable with  $Bio$ ,  $Ksp$ ,  $Sil$ ,  $Qtz$  and  $H_2O$ . Thus, the tie lines between  $Bio$  and  $Sil$  are radial to  $Sil$ , as  $Al_2SiO_5$  does not fractionate  $Mg/Fe$ , at least in our model system (topology a). Some aspects of the projection



**Figure 7** : The experimental data from Holdaway and Lee (1977, p.184) for the Fe-Mg continuous reactions involving Bio + Sil + Crd + Ksp + H<sub>2</sub>O plotted on an isothermal (675°C) P-X (Fe-Mg) section. Open circles - Crd trivariant field; solid circles - divariant field or Bio-Sil trivariant field, half-filled - uncertain, triangles - composition of new Bio. P - X loop drawn with the  $K_D = 0.53$  for Crd-Bio at 675°C. The triangular topologies corresponds to a)  $P_{Mg} > P_{Fe}$ , b)  $P_{Mg} > P_{Fe}$ , c)  $P_{Mg} > P_{Fe}$ , d)  $P_{Mg} > P_{Fe}$ .

used are discussed in Appendix 1.

At a pressure close to 5 kbar the pure Mg end-member reaction occurs at  $P_{Mg}$ . Below  $P_{Mg}$  the divariant reaction occurs enabling the coexistence of Bio + Sil + Qtz + Crd +  $H_2O$ , where  $X_{Mg}^{Crd} > X_{Mg}^{Bio}$ . In topology b, the continuous reaction appears as a triangle, when the composition of Crd and Bio correspond to those on the loop. The tie line Sil-Bio and Sil-Crd are radial to Sil while the tie lines Crd-Bio are determined by  $K_D$  at this temperature. Notice that the end-tie line for Crd-Bio is common to the projected Crd + Bio + Sil triangle.

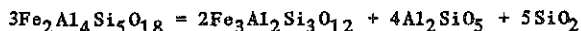
With further pressure decrease the compositions of Crd and Bio change continuously through reaction, both becoming more Fe-rich. The tie-lines between ideal solutions of Crd-Bio in topologies b and c should be the same as the diagram is isothermal and pressure effects on  $K_D$  are negligible.

At a pressure just above 2 kbar, the Fe end-member reaction occurs at  $P_{Fe}$ . Below  $P_{Fe}$ , Bio of any Fe-Mg composition cannot coexist with Crd + Sil + Ksp + Qtz +  $H_2O$ . Although here drawn schematically, the whole range of Crd-Bio tie-lines, corresponding to the  $K_D$  at 675°C could be stable, unless other reactions should appear involving other Fe-Mg minerals (e.g. Gar).

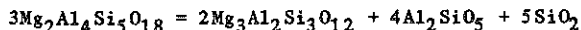
Is it necessary to investigate experimentally all continuous reactions of interest to petrologists, to determine the width of P-X or T-X loops? Can one direct such experiments by first doing an appropriate calculation?

#### VII - EXERCISE TO CALCULATE AN ISOTHERMAL P - X (Fe-Mg) LOOP

Given that the equilibrium P-T conditions for the end-member reactions



and



are

T°C	700	900	1000
P Fe (bars)	3450	2900	2550
P Mg (bars)	12,800	11,160	11,100

and using the volume data ( $\Delta V_{Fe}^\circ = -3.648$ ,  $\Delta V_{Mg}^\circ = -3.777$  cal bar<sup>-1</sup>) calculate isothermal P-X (Fe-Mg) diagrams for the continuous reaction with (Fe-Mg) crystalline solutions in Crd and Gar at 700, 900 and 1000°C.

VIII - SOLUTION TO EXERCISE ON ISOTHERMAL P - X (Fe-Mg) LOOPS FOR GAR + CRD  
+ SIL + QTZ

Because we are calculating isothermally, the displacement of the Fe-Mg assemblages from the end-member reactions may be obtained by the "affinity displacement" method, with the approximations

$$(\Delta G_{Fe} - \Delta G_{Fe}^0) \sim \Delta V_{Fe} \Delta P \sim -nRT \ln(X_{Fe}^{Gar}/X_{Fe}^{Crd}).$$

The two following approximations provide simultaneous equations for  $T=700^\circ\text{C} = 973\text{K}$ , where  $n = 6$

$$\ln X_{Fe}^{Gar}/X_{Fe}^{Crd} = \Delta V_{Fe}^0 (P - P_{Fe}) / 6RT$$

$$\ln X_{Mg}^{Gar}/X_{Mg}^{Crd} = \Delta V_{Mg}^0 (P_{Mg} - P) / 6RT.$$

Using the values given in Section VII, this may be rewritten as

$$\ln(X_{Fe}^{Gar}/X_{Fe}^{Crd}) = \ln(A)/(B) = (-3.648(3450-P) / (6 \times 1.987 \times 973))$$

$$\begin{aligned} \ln(X_{Mg}^{Gar}/X_{Mg}^{Crd}) &= \ln(1-X_{Fe}^{Gar})/(1-X_{Fe}^{Crd}) \\ &= \ln(1-A)/(1-B) \\ &= -3.777(12800-P) / 6 \times 1.987 \times 973 \end{aligned}$$

The calculation becomes possible if we set

$$A/B = a \text{ and } (1-A)/(1-B) = b$$

and solve first for the mol ratios  $a$  and  $b$  and then for the mol fractions  $A$  and  $B$ .

The calculation at 973 results in the following:

P	$\Delta P_{Mg}$	$(1-A)/(1-B) = b$	$\Delta P_{Fe}$	$(A/B) = a$	$B = X_{Fe}^{Crd}$	$A = X_{Fe}^{Gar}$
12800	0	0	-9350		0.000	0.000
12000	+ 800	0.7707	-8550	14.7139	0.016	0.242
11000	+1800	0.5565	-7550	10.743	0.043	0.467
9000	+3800	0.2902	-5550	5.7279	0.130	0.747
7000	+5800	0.1513	-3550	3.0537	0.292	0.893
5000	+7800	0.0789	-1550	1.628	0.595	0.968

4000	+8800	0.0569	- 550	1.1888	0.833	0.990
3450	+9350	0.0476	0		1.000	1.000

The results are plotted in Figure 8 for the calculation at 973 K. Figure 8 also shows the method of calculating the dimensions of the loop. The end-member P-T values used above are slightly different from those used previously by Thompson (1976b, Figure 2), which are shown here as Figure 9.

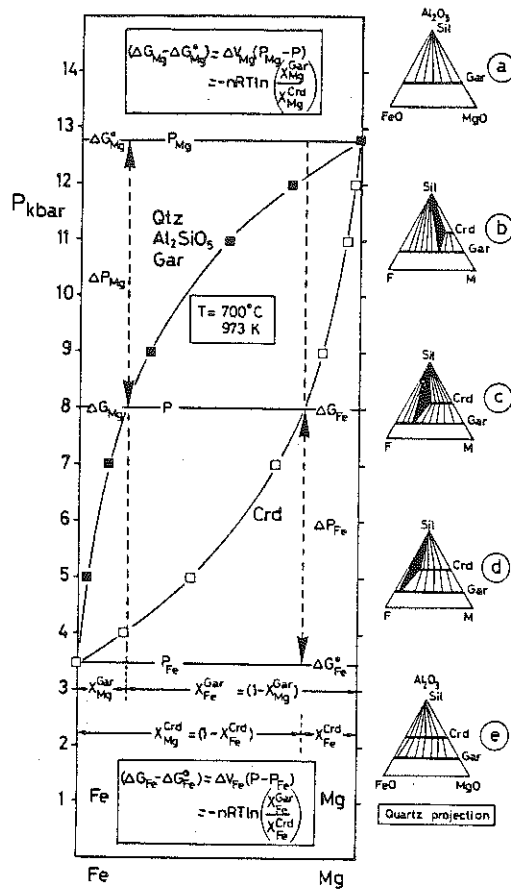
#### IX - THE ASSEMBLAGE GAR + CRD + SIL + QTZ AS A GEOTHERMOMETER AND GEOBAROMETER

The agreement of the calculated isothermal P-X(Fe-Mg) loops in Figure 9a with the experimentally determined data, for the continuous reaction among Gar + Crd + Sil + Qtz, depends somewhat on the optimism of the user.

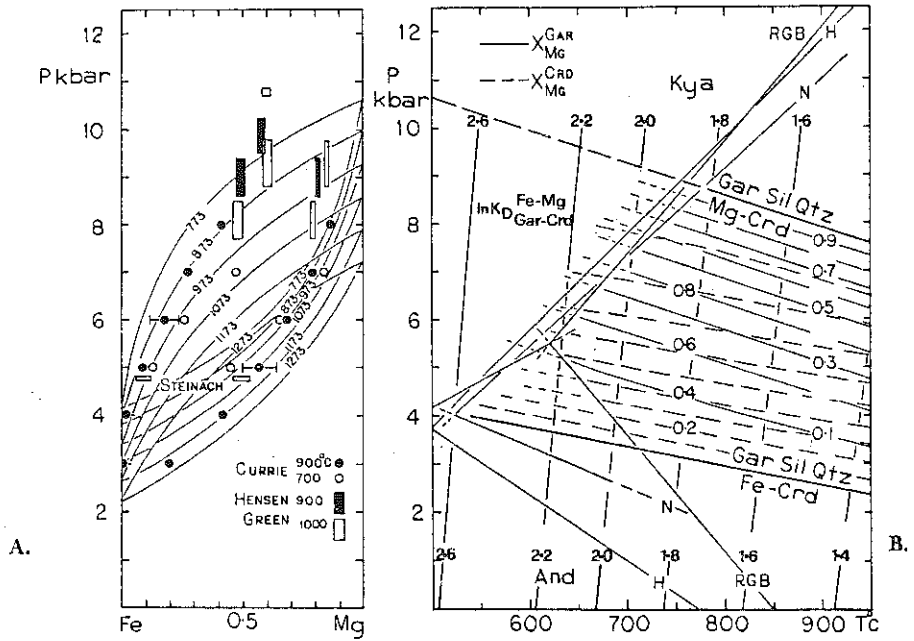
Certainly, the Fe-Mg exchange equilibrium among Gar-Crd (9) is quite temperature dependent and not very pressure dependent (Figure 9b). Thus this potentially useful geothermometer has very large positive values of  $dP/dT$ . Because the end-member reactions (Fe and Mg, 1 and 2) limiting the Gar + Crd + Sil + Qtz continuous reactions appear to have very small  $dP/dT$  (negative in the exercise in section VII), they should provide a potentially useful geobarometer. In principal, T can be obtained from the  $X_{Fe}$  values of coexisting Gar + Crd using the exchange equilibrium and P can be obtained for this T using the isopleths for the continuous reaction Gar + Sil + Qtz = Crd (Figure 9b).

Let us examine in some detail the consequences of the approach, with the aid of Figure 10. This figure is set out in columns (I, II, III, IV) and corresponding rows (a, b, c, d). Column II in Figure 10 corresponds to our calculation. We have assumed that the Fe-end-member reaction has a negative  $dP/dT$  in accordance with the opinion of the workers who experimentally investigated it. By comparison with Figure 1 we assume that the Mg end-member reaction has a similar negative  $dP/dT$ . The Mg-reaction cannot be investigated experimentally because of the stability overlap of other phases (e.g. sapphirine and enstatite, Newton, 1972, Seifert, 1974). Because Gar + Sil + Crd in column II is both the high entropy and low volume assemblage, the isothermal P-X loops and isobaric T-X loops have the same orientations (i.e. increasing  $X_{Mg}$  with increasing P and T).

Available thermochemical data seems to indicate that the Mg-end-member reaction has positive  $dP/dT$ . Thus if both end-member reactions are indeed similar, then the Fe-end-member reaction must also have a similar positive  $dP/dT$ . This has resulted in the reinterpretation of the experimental studies on the Fe-end-member reaction to also give a positive  $dP/dT$ , by Aranovich and Podlesskii (1983). For the case of column I, the orientation of the isobaric T-X



**Figure 8 :** Isothermal (973 K) P-X (Fe-Mg) loop for the continuous reaction involving Crd+Gar+Sil+Qtz. The triangular topologies correspond to a)  $P_{Mg} > P > P_{Fe}$ , b)  $P > P_{Mg} > P_{Fe}$ , c)  $P_{Mg} > P_{Fe} > P$ , d)  $P_{Fe} > P > P_{Mg}$ , e)  $P_{Fe} > P_{Mg} > P$ . The squares along the loop show the values of  $X_{Mg}$  obtain by simultaneous solution of the two equations.



**Figure 9 :** Polythermal P-X (Fe-Mg) loops and P-T isopleths diagrams for the continuous  $\text{Crd} + \text{Gar} + \text{Sil} + \text{Qtz}$  reaction, from Thompson (1976b, p.435). Note the values in Figure 9a are different from Figure 8. Also shown in Figure 9b are the  $\ln K_D$  (Fe-Mg) values for Gar-Crd (Figure 6) with very little pressure dependence. With these two calibrations, or a better one, Gar+Crd can yield T from Fe-Mg exchange and P from the continuous reaction with Sil+Qtz.

(Fe-Mg) and isothermal P-X(Fe-Mg) loops is reversed. If regional metamorphism is mainly a response to increasing T, then examination of the changing  $X_{Mg}$  of Gar + Crd (with Sil + Qtz) in a regional metamorphic sequence should reveal the correct version. If I is correct, then Crd + Gar (with Sil + Qtz) should both become more Fe-rich with increasing T, whereas if II is correct both Gar + Crd (with Sil + Qtz) should become more Mg-rich with increasing T. As both compositional trends are observed in Fe-Mg zonation in coexisting Gar + Crd (with Sil + Qtz), it requires additional evidence of the direction of changing T from other methods (e.g. Tracy et al., 1976) to provide geological explanations.

As summarized by Tracy (1982) chemical zoning has several interpretations. Because Lasaga et al., (1977) demonstrated that at least 95 % of the exchangeable Fe-Mg was conserved in the zoning profiles of adjacent garnet and cordierite, they reasonably assumed that Fe-Mg exchange occurred between Gar + Crd during metamorphic cooling. As mass was virtually completely conserved, the reaction occurring was simply the (Fe-Mg) exchange (9a) and did not involve the Fe-Mg continuous reaction (1 and 2), although both Sil + Qtz were elsewhere present in the thin section. Clearly if the correct topology in Figure 10 is to be deduced from observations on regionally metamorphosed rocks a few further considerations must be made.

Topology III for Gar + Crd + Sil + Qtz relations has been considered by Currie (1974, p.38). Here the Fe-end-member reaction is shown with a negative small  $dP/dT$  and the Mg reaction with a positive small  $dP/dT$ . The isothermal P-X (Fe-Mg) loops are the same as for cases I and II (row c). The implied isobaric T-X (Fe-Mg) section exhibits considerable difficulties at the Mg-rich side. With a positive  $dP/dT$  and Crd on the high-T side and because  $X_{Mg}^{Crd} > X_{Mg}^{Gar}$  the reaction must move towards more Fe-rich compositions with increasing T. Unfortunately, as the Mg-side loop (Crd is high T) is the reverse of the Fe-side loop (Gar + Sil + Qtz is high T), we cannot invoke an extremum. (The alkali feldspar melting minimum is an example of an extremum in the T-X (Na-K) section) and in any case reflects non-ideality of both feldspar and melt. The dashed loop in IIIb is not possible as it would imply  $X_{Fe}^{Crd} > X_{Fe}^{Gar}$ .

#### X - SOME FURTHER PROBLEMS WITH GAR + CRD + SIL + QTZ THERMOMETRY-BAROMETRY

As discussed in several more recent studies (Hensen, 1977, Newton and Wood, 1979, Lonker, 1981, Martignole and Sisi, 1981) other factors may influence the P-T position of  $X_{Mg}$  isopleths for Gar + Crd (with Sil + Qtz). These include:-



- a)  $H_2O$  in cordierite. If the  $H_2O$  is not simply in the cordierite channels, but replacing O by OH, then the anhydrous reaction becomes a dehydration. Likewise we should probably not forget the hydrogarnet substitution (which is not confined to grossular). Because of the different tetrahedral occupancy we can probably neglect hydroxytopaz substitution in sillimanite and, for different reasons, neglect OH in quartz.
- b) Phase-transitions. In principal it is possible to calculate the P-T refractions at the Kys-Sil-And boundaries, at  $\alpha/\beta$  quartz and at high/low cordierite.
- c) Order-disorder. The Al/Si disorder in sillimanite and cordierite is well known but poorly understood. The possibility of ordering in the 8-fold site of garnet cannot be dismissed nor the possibility of excess Al in the tetrahedral sites, if  $3^+$  cations enter the 8-fold site.
- d) Non-ideal crystalline solutions involving other components. Most natural garnets that coexist with Crd + Sil + Qtz contain Ca and  $Mn^{2+}$ , and each of Gar, Crd, Sil can contain  $Fe^{3+}$  and  $Mn^{3+}$ .

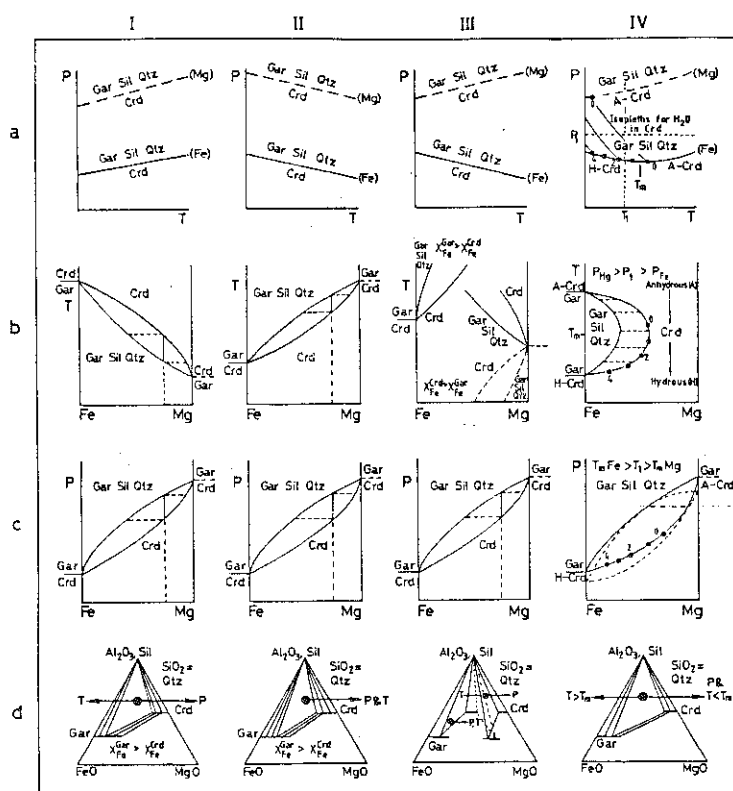
The above list is probably not exclusive, but as yet we cannot assess the relative importance of such factors in disturbing the P-T location of the Fe-Mg isopleths calculated above, or by any other workers. Justification has been made that favours either topologies I and II in Figure 10. Topology III could only be possible if one or more of the phases were quite different in one end-member system from the other. In which case, the T-X (Fe-Mg) could contain two independent loops. A further possibility, suggested by R.J. Tracy (pers. comm.) considers the changing  $H_2O$ -content of Crd. As shown in column IV in Figure 10, the end-member slope changes from negative  $dP/dT$ , marking the dehydration of hydrous cordierite, (H-Crd) to a positive  $dP/dT$ , marking the formation of anhydrous cordierite (A-Crd). Hypothetical water contents are shown for hydrous cordierite (0 to 4) and it has been arbitrarily assumed that the minimum temperature ( $T_m$ ) on the Fe- end-member reaction occurs before the cordierite has lost its water. Because the  $dP/dT$  change is a result of entropy differences we need to know heat capacities of cordierite of varying  $H_2O$ -content as a function of T. An isobaric T-X (Fe-Mg) section for  $P_{Mg} > P_1 > P_{Fe}$  would produce a "bulge" as in the system Fe-Si (Ricci, 1951, p.108), or alternatively called "non-parallel enantiotropy with complete miscibility" (Ricci, 1951, p.101). Here metamorphism at constant P between  $P_{Mg}$  and  $P_{Fe}$  could show first both Crd and Gar, with Sil and Qtz, becoming Mg-rich, then after  $T_m$  both becoming Fe-rich

(Figure 10, IVd). An isothermal P-X (Fe-Mg) section for  $T_1 < T_m$  could show a tangential intersection of two P-X loops, the lowest pressure for hydrous-Crd and the upper for anhydrous.

It seems that despite the intensive use of the assemblage Crd + Gar + Sil + Qtz as a geobarometer, many new laboratory studies are still needed before we can realistically evaluate metamorphic equilibration pressures.

#### XI - WHICH SET OF GAR + CRD + SIL + QTZ IS THE BEST TO USE?

The simplest answer is to use the data set that you have constructed yourself, including all available data. Failing that, you must choose one of the available calibrations, a choice difficult to make objectively. There is little purpose in taking, say, three published calibrations and because two deliver similar results dismiss the third as being incorrect. Although the precision of reproducing experimental results from the fitted thermochemical parameters derived from them may be high, the data is merely extrapolated and not calculated and thus does not provide an independent check on the accuracy of the data. The accuracy of any calibration is virtually impossible to assess either from experiments or from natural assemblages. Lack of equilibrium both in the laboratory and in nature on  $10^8$  year timescales and the influence of the factors discussed in section X are some of the reasons behind the uncertainty. Simultaneous application of a wide range of geothermometers-barometers to each sample, depending on the minerals present and the appropriate laboratory calibration, is clearly much more meaningful than attempting to extract P-T equilibration conditions from the minimal two calibrations. The discrepant values that result should be taken seriously, each with estimated errors, because it is probably rare in nature that all cation, anion and isotopic systems have closed at a unique P-T equilibrium point. As discussed in Chapter VI, the disequilibrium features in rocks are perhaps our only means available of assessing changing P-T conditions with time (t). Complete equilibration can only reveal a single point on the unknown but complex P-T paths followed by each rock during regional metamorphism.



**Figure 10 :** Relationships between P-T, T-X, P-X and composition diagrams for different end-member  $dP/dT$  relations. Although illustrated for a specific continuous reaction the diagrams are quite general.

## Appendix. AFM AS A MODEL PROJECTION

Since its introduction by J.B. Thompson (1957), the AFM projection has been applied widely in studies of pelitic rock metamorphism. All of the minerals chlorite, chloritoid, cordierite, staurolite, garnet and  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  lie in the plane  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO}$  when projected from  $\text{SiO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . The latter condition requires the presence of quartz in all assemblages or other phases that buffer  $\mu\text{SiO}_2$

$$\text{e.g.} \quad \mu\text{SiO}_2 = 2\mu\text{MgSiO}_3 - \mu\text{Mg}_2\text{SiO}_4$$

$$2\mu\text{SiO}_2 = \mu\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \mu\text{NaAlSiO}_4.$$

and that something is known or specified about  $\mu\text{H}_2\text{O}$ . It does not mean that because the projection works that the rocks must have equilibrated with a fluid phase.

To include the AFM phase biotite which contains  $\text{K}_2\text{O}$  as an additional component, this Bio composition is projected from muscovite or K-feldspar, depending upon which is present. Because we are not permitting any difference in  $\text{Al}_2\text{Mg}_{-1}\text{Si}_{-1}$  and  $\text{Al}_2\text{Fe}_{-1}\text{Si}_{-1}$  exchanges, it is sufficient to recombine  $\text{FeO} + \text{MgO}$  to investigate how the projection is constructed (Figure 11).

A1) Consider ideal phlogopite and rewrite the formula in terms of Mus,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$ .

$$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{MgO}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) = -1 / (-1+3) = -1/2$$

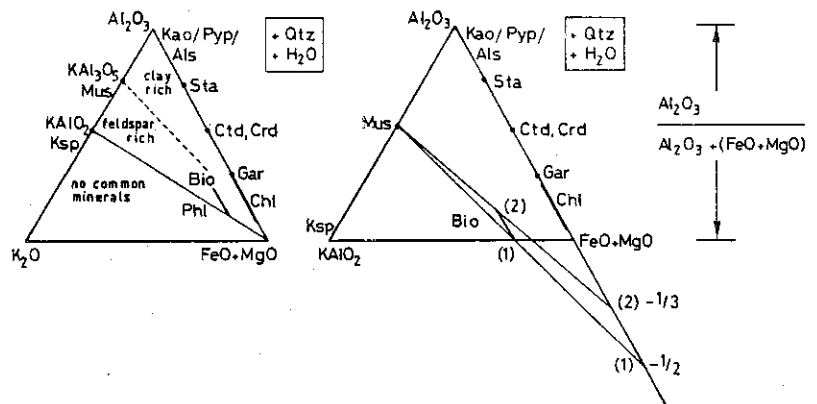
A2) Consider an aluminous biotite

$$\text{K}(\text{Mg}_{8/3}\text{Al}_{1/3})(\text{Al}_{4/3}\text{Si}_{8/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - 2/3\text{Al}_2\text{O}_3 + 8/3\text{MgO}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) = (-2/3) / ((-2/3) + (8/3)) = -1/3$$

J.B. Thompson (1957) emphasised that because we want to plot excess (or deficiency) of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  relative to that in muscovite ( $\text{H}_2\text{O} + 3\text{Al}_2\text{O}_3$  etc.) we should normalise on  $\text{K}_2\text{O}$ . Because there is 3 times as much  $\text{Al}_2\text{O}_3$  than  $\text{K}_2\text{O}$  in muscovite, the excess alumina is obtained from the total alumina minus 3 times  $\text{K}_2\text{O}$ . Therefore the A coordinate in projection from muscovite (Figure 11) is  $(\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{H}_2\text{O})$  and by evaluating

$$(\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{K}_2\text{O}) + \text{MgO}$$

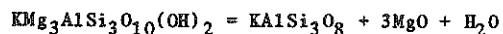


**Figure 11** : The construction of the AFM pelite projections (J.B. Thompson, 1957) for assemblages containing muscovite, quartz and  $H_2O$ . The intercept values along A-(FM) are explained in the Appendix.

with the biotite formula in A2) above we obtain

$$(5/6-3/2) / (5/6-3/2) + 8/3 = -1/3 \quad \text{as above.}$$

For phlogopite coexisting with K-feldspar, rewriting examples (A1) and (A2)



the coordinate  $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) = 0$

and for composition (A2) the same ratio is + 1/5.

### XII - ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful to E. Malmstroem for drafting the figures and processing the manuscripts and to C.H. Heinrich, E.H. Perkins J. Ridley, D.C. Rubie and A. Weisbrod for helpful comments.

## REFERENCES

- ARANOVICH L.YA., PODLESSKII K.K. (1983) The cordierite-garnet-sillimanite quartz equilibrium: Experiments and applications. in: "Advances in Physical Geochemistry" S.K. Saxena ed., Springer, Berlin, vol.3 in press.
- CURRIE K.L. (1974) A note on the calibration of the garnet-cordierite geothermometer and geobarometer. *Contr. Miner. Petrol.* 44, 35-44.
- FERRY J.M., SPEAR F.S. (1978) Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contr. Miner. Petrol.* 66, 113-117
- GOLDMAN D.S., ALBEE A.L. (1977) Correlation of Mg/Fe partitioning between garnet and biotite with  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  partitioning between quartz and magnetite. *Am. Jour. Sci.* 277, 750-767
- HENSEN B.J. (1977) Cordierite-garnet bearing assemblages as geothermometers and barometers in granulite facies terranes. *Tectonophysics* 43, 73-88
- HOLDAWAY M.J., LEE S.M. (1977) Fe-Mg cordierite stability in high-grade pelitic rocks based on experimental, theoretical and natural observations. *Contr. Miner. Petrol.* 63, 175-198
- LASAGA A.C., RICHARDSON S.M., HOLLAND H.D. (1977) The mathematics of cation diffusion and exchange between silicate minerals during retrograde metamorphism. in: "Energetics of Geological Processes" S.K. Saxena and S. Bhattacharji eds., Springer, New York, p. 354-388
- LONKER S.W. (1981) The P-T-X relations of the cordierite-garnet-sillimanite equilibrium. *Am. Jour. Sci.* 281, 1056-1090
- MARTIGNOLE J., SISI J.C. (1981) Cordierite-garnet- $\text{H}_2\text{O}$  equilibrium: A geological thermometer, barometer and water fugacity indicator. *Contr. Miner. Petrol.* 77, 38-46
- NEWTON R.C. (1972) An experimental determination of the high-pressure stability limits of magnesium cordierite under wet and dry conditions. *Jour. Geology* 80, 398-420
- NEWTON R.C., WOOD B.J. (1979) Thermodynamics of water in cordierite and some petrologic consequences of cordierite as a hydrous phase. *Contr. Miner. Petrol.* 68, 391-405
- PRINCE A. (1966) Alloy Phase Equilibria, Elsevier, Amsterdam, p.60,61
- RICCI J.E. (1951) The Phase Rule and Heterogenous Equilibrium. Dover Publications, New York, (reprinted 1966) p.101,108
- SEIFERT F. (1974) Stability of sapphirine: A study of the aluminous part of the system  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . *Jour. Geology* 82, 173-204
- THOMPSON A.B. (1976b) Mineral reactions in pelitic rocks: II. Calculation of some P-T-X (Fe-Mg) phase relations. *Am. Jour. Sci.* 276, 425-454

THOMPSON J.B. (1957) The graphical analysis of mineral assemblages in pelitic schists. *Am. Mineralogist* 42, 842-858

TRACY R.J. (1982) Compositional zoning and inclusions in metamorphic minerals in: '' Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria''. J.M. Ferry ed., *Min. Soc. America: Reviews in Mineralogy* 10, 355-397

TRACY R.J., ROBINSON P.R., THOMPSON A.B. (1976) Garnet composition and zoning in the determination of temperature and pressure of metamorphism, Central Massachusetts. *Am. Mineralogist* 61, 762-775



CHAPITRE VI

MINERAL REACTIONS AND MINERAL EQUILIBRIA  
AND THEIR USE IN GEOTHERMOMETRY,  
GEOBAROMETRY AND GEOHYGROMETRY

Alan B. THOMPSON

MINERAL REACTIONS AND MINERAL  
EQUILIBRIA AND THEIR USE IN GEOTHERMOMETRY,  
GEOBAROMETRY AND GEOHYGROMETRY

Alan B. THOMPSON

I - SOME OBJECTIVES AND PRINCIPLES OF MINERAL BAROMETRY AND THERMOMETRY

The pressure (P) and temperature (T) equilibration points obtained from mineral geothermometry-barometry may in principal be used to constrain tectonic processes (e.g. England and Richardson, 1977). Success in such applications depends upon choosing reactions which will lead to accurate PT estimates from laboratory calibrations. Success also depends on determining the relationship of individual PT equilibration points to the PTt (time) path undergone during burial, metamorphism and uplift via tectonic cycles. In this latter regard, it is important to distinguish uncertainties in individual geothermometric and, particularly, geobarometric methods from ambiguities due to the fact that P and T are changing with time.

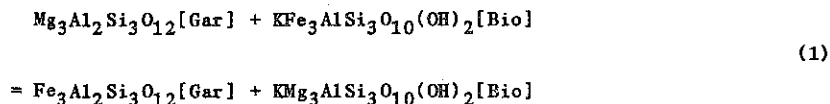
The precision required for regional-scale geothermometry and geobarometry varies somewhat depending upon purpose. For example, field geologists frequently use the mapped distribution of  $Al_2SiO_5$  polymorphs (e.g. Tracy and Robinson, 1979) to deduce the relative PT equilibration conditions of metamorphism (Chapter 1). However, because of the large ranges of PT stability of the  $Al_2SiO_5$  minerals, more involved procedures are needed to define more closely the ranges of P and T of equilibration. This is usually done by referring phase equilibrium relationships among chemically complex minerals to experimentally determined simple equilibria among pure mineral components, as functions of P-T and  $aH_2O$  where necessary. As summarised by Essene (1982) who discusses many currently applied geothermometric-barometric methods, this requires some knowledge of the thermodynamic properties of appropriate crystalline solutions to relate the chemistry of the natural minerals to "end-member" equilibria that are either experimentally located or calculated in P-T- $aH_2O$  space from thermochemical data. Mineral compositions analytically determined by electron microprobe require additional techniques to provide

information on  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  ratio and volatile content. Success of geothermometry and geobarometry thus depends as much upon the availability of laboratory calibrations and thermochemical data for pure phases or crystalline and fluid solutions as upon the degree of attainment of chemical equilibrium during the metamorphism.

Because the stability of mineral assemblages is a function of P, T and  $\text{aH}_2\text{O}$ , some selection strategy must be employed to give as many independent estimates of P and T as possible and with the least uncertainty. One strategy used by some workers (see for example J.B. Thompson et al., (1982, p.6)) is to select equilibria that are independent of  $\text{aH}_2\text{O}$  for the purpose of P-T evaluation. The most suitable anhydrous or " $\text{H}_2\text{O}$ -conserving" reference reactions vary from sample to sample as they depend upon the specific mineral assemblage present, but are obviously best selected to be greater functions of T than P for geothermometric purposes and the reverse for geobarometric purposes. Potential geothermometers thus include cation, anion or isotope exchange equilibria (that change mineral composition but not modal proportion). These are independent of  $\text{aH}_2\text{O}$  if the mineral solutions are ideal and only slightly dependent upon pressure. Net-transfer reactions (that change the modal proportions of minerals) that are also independent of  $\text{aH}_2\text{O}$  for ideal crystalline solutions, depend variously upon P and T and can be used as geobarometers or thermometers as appropriate. If there is a need to deduce values of  $\text{aH}_2\text{O}$ ,  $\text{aCO}_2$ ,  $\text{aO}_2$ ,  $\text{aS}_2$  etc. during metamorphism (generally called geohygrometry in the title) then one equilibrium of a dehydration, decarbonation, oxidation or sulphidation type may be used together with equilibration P and T deduced with the above methods in the same assemblage.

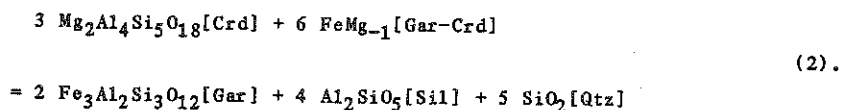
## II - A REGIONAL GEOTHERMOMETRY - BAROMETRY STUDY FROM MASSACHUSETTS, U.S.A.

As an example of regional geothermometric-barometric determinations we will consider the study by Tracy et al., (1976) of metapelitic schists and gneisses exposed in Central Massachusetts. Some of the relevant equilibria have already been discussed in Chapter V. On the basis of an electron microprobe investigation of the coexisting minerals, the authors used thermochemical calibration of appropriate mineral equilibria to deduce P and T of metamorphism (Figure 1). The Fe/Mg ratio of adjacent garnet (Gar) and biotite (Bio) were used with a calibration of the cation exchange reaction

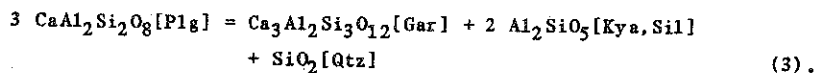


because the equilibrium constant (values in hexagon symbols) of the exchange equilibria (which for ideal solutions is the distribution coefficient,  $K_D$ ) has been evaluated as a function of  $T$  (Chapter V, Figure 5). The calculated  $P$  dependence of this  $\text{aH}_2\text{O}$ -independent  $K_D$  is very slight (as shown by the light almost vertical lines in Figure 1 labelled " $\ln K_D \text{ Fe-Mg [Gar-Bio]}$ ").

With temperatures evaluated by this method, three separate net-transfer reactions were used to estimate equilibration pressure. The  $P$ - $T$  variation of the equilibrium constants for two of these net-transfer reactions ( $K_{N's}$ ) are also plotted in Figure 1. One of these, plotted as  $\ln K_N \text{ Fe-Mg [Gar-Crd]}$  for garnet and cordierite coexisting with sillimanite and quartz (values in circle symbols), is shown by near horizontal dashed lines to the right of Figure 1 and refers to the net-transfer reaction



The other, plotted as  $\ln K_N \text{ Ca [Gar-Plg]}$  for garnet and plagioclase [Plg] coexisting with kyanite and quartz (values in square symbols), is shown by the inclined dot-dashed lines in the upper part of Figure 1 and refers to the net-transfer reaction



The equilibrium constants were adjusted at the Kya-Sil reaction as necessary to comply with the observed polymorph for the two sets of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  data shown (Richardson et al., 1969, Holdaway, 1971). The geobarometric estimates vary depending upon which net-transfer reaction was used and are connected by vertical lines. As noted by Tracy et al., (1976, Table 3), the pressures deduced from  $\ln K_N \text{ Fe-Mg [Gar-Crd]}$  were up to 3 kbar lower for the same samples than those deduced from  $\ln K_N \text{ Ca [Gar-Plg]}$ , with  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  and quartz present. If equilibrium temperatures may be determined from additional mineral thermometers, then each  $PT$  point lies within a box of uncertainty, the size of which depends upon the degree of attainment of equilibrium and the quality of the geothermometric-barometric method and can easily be  $50^\circ\text{C}$  wide. Without sufficiently detailed examination of all of the local variations in mineral chemistry, it is not possible to evaluate how meaningful the averaging of several deduced  $P$ 's and  $T$ 's to provide a single equilibrium point really is. It

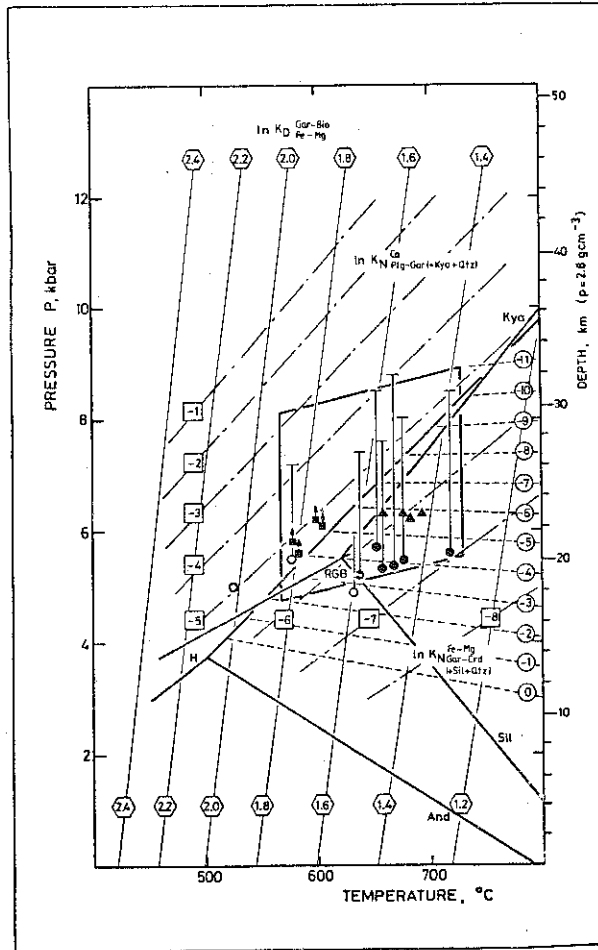


Figure 1: Calibrated P-T diagram of some of the mineral equilibria used by Tracy, et al. (1976) to obtain the pressure and temperature of Acadian regional metamorphism in Central Massachusetts. The values of  $\ln K_D$  Fe-Mg [Gar-Bio], shown by the light solid near vertical lines and with values in the open hexagons were obtained by applying a pressure correction to the data presented by Thompson (1976b, p. 429, 431) and correspond to the equation:

$$\begin{aligned} \ln K_D &= +2739.6/T_K - 1.56 - 0.0234(P-1)/T_K \\ &= \ln(X_{Mg}^{Gar}/X_{Fe}^{Gar})(X_{Fe}^{Bio}/X_{Mg}^{Bio}) \end{aligned} \quad (i)$$

The values of  $\ln K_N$  Fe-Mg [Gar-Crd + Sil + Qtz], shown by the dashed near-horizontal lines at the right side and with values in the open circles, were obtained from the data presented by Thompson (1976b, p. 421, 435) and are represented by the equation:

$$6 \ln(X_{Fe}^{Gar}/X_{Fe}^{Crd}) = +13994.5/T_K - 7.601 - 1.9558(P-1)/T_K \quad (ii)$$

The values of  $\ln K_N$  Ca [Plg-Gar + Kya + Qtz], shown by the diagonal dot-dashed lines and with values in the open squares were evaluated by Tracy, et al. (1976, p. 774) and by Ghent (1976, p. 710) and are represented by the equations:

$$\begin{aligned} \ln(X_{Ca}^{Gar})^3/X_{Anr}^{Plg} &= 2.303 + 3272/T - 8.3966 + 0.3448(P-1)/T \quad (\text{kyanite}) \\ &= 2.303 + 2551/T - 7.1711 + 0.2842(P-1)/T \quad (\text{sillimanite}) \end{aligned} \quad (iii)$$

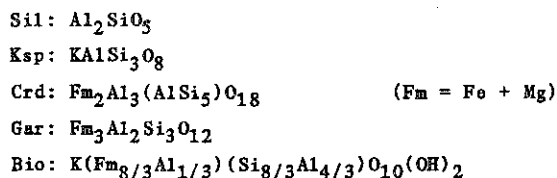
The small open circle and filled circle, triangle and square symbols near the centre of the figure represent the deduced P-T points using (i) and (ii). The horizontal bar symbols connected by vertical lines to each symbol were obtained from (i) and (iii). The  $Al_2SiO_5$  phase relations are from Richardson et al. (1969) and Holdaway (1971).

may be more useful to consider that each PT box encloses segments of PTt paths rather than a unique PT point along one path.

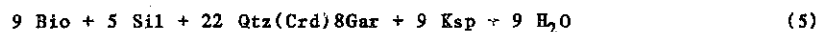
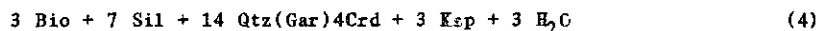
### III - MINERAL REACTIONS AND MINERAL EQUILIBRIA

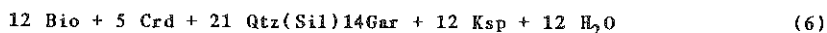
Pure mineral components will react at one temperature for constant pressure. In this case, the products and reactants are only stable together along the P-T univariant curve. Crystalline solution in natural minerals permits the stable coexistence of products and reactants over a range of temperatures or pressures related through a continuous reaction. It is this multicomponent equilibrium that is assumed in those studies which attempt to deduce the P and T of equilibration from an individual sample. An alternative approach is to attempt to relate the assemblages in a lower-grade rock to those in a higher-grade rock. Assuming for now that the higher-grade rock passed, at one time, through P-T conditions of the lower grade rock, we can attempt to deduce the mineral reaction relating the two different assemblages. If equilibrium were perfectly maintained we should expect to see only the products and not the reactants of a mineral assemblage at the end of a continuous reaction interval. We will consider some reactions in metapelite rocks involving Fe-Mg crystalline solutions of Bio, Gar, Crd coexisting with  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (Sil), Qtz and  $\text{H}_2\text{O}$ , firstly with Ksp and secondly with Mus.

Figure 2 shows some of the AFM diagrams used by J.B. Thompson (1957, Figure 9) for the discontinuity  $\text{Bio} + \text{Sil} = \text{Gar} + \text{Crd} (+ \text{Mus} + \text{Qtz} + \text{H}_2\text{O})$ . We will consider first the same discontinuity with Ksp instead of Mus, because when we write the stoichiometric reactions among:

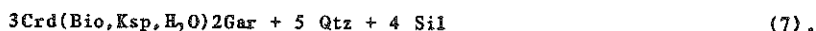


we obtain 3 dehydration reactions (where the absent phase is enclosed in brackets and replaces the equal sign),

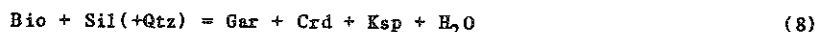




and the anhydrous reaction, discussed in Chapter V,



Assuming that dehydration proceeds with increasing T, and that always  $X_{\text{Mg}}^{\text{Crd}} > X_{\text{Mg}}^{\text{Bio}} > X_{\text{Mg}}^{\text{Gar}}$ , we can obtain the schematic isobaric T-X(Fe-Mg) diagrams shown in Figure 3b. With increasing T, the low T three-phase triangles (+Ksp+Qtz+H<sub>2</sub>O), that is Bio+Crd+Sil and Bio+Gar+Sil change their AFM location through continuous reaction. From the form of the reaction (4 and 5) it can be seen that with increasing T at constant P, Gar+Bio coexisting with Sil+Ksp+Qtz+H<sub>2</sub>O both become more Mg-rich, whereas Crd+Bio(+Sil+Ksp+Qtz+H<sub>2</sub>O) both become more Fe-rich. When the two buffered Bio compositions meet, the discontinuity



occurs (Figure 3b), dehydrating with increasing T.

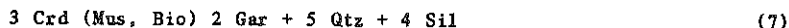
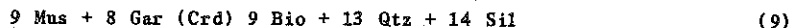
At higher T than the discontinuity, both Gar + Crd + Sil and Gar + Bio + Crd (now with Ksp, Qtz and H<sub>2</sub>O) become more Mg-rich with increasing T at constant P.

With this model in mind we can examine the corresponding reactions with Mus (Figure 2).

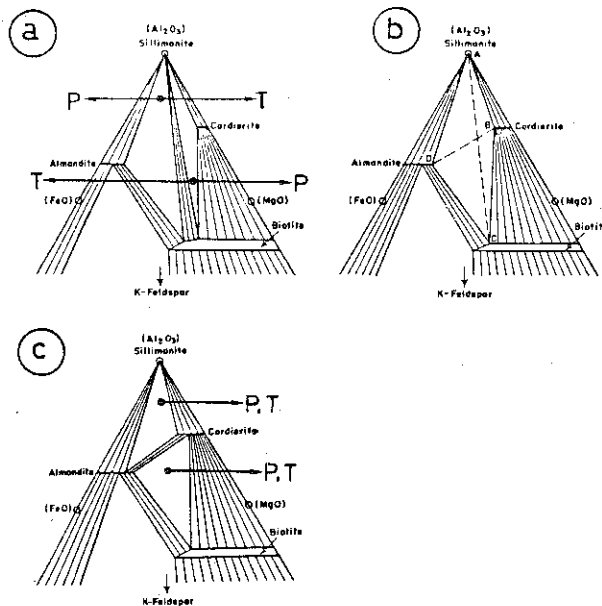
#### IV - EXERCISE TO EVALUATE REACTION COEFFICIENTS

Obtain the stoichiometric coefficients for continuous reactions among Mus: [KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], Bio, Gar, Crd, Sil, Qtz, using the above formulae.

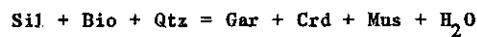
#### V - SOLUTION TO IV (where the absent-phase in brackets replaces the equal sign)



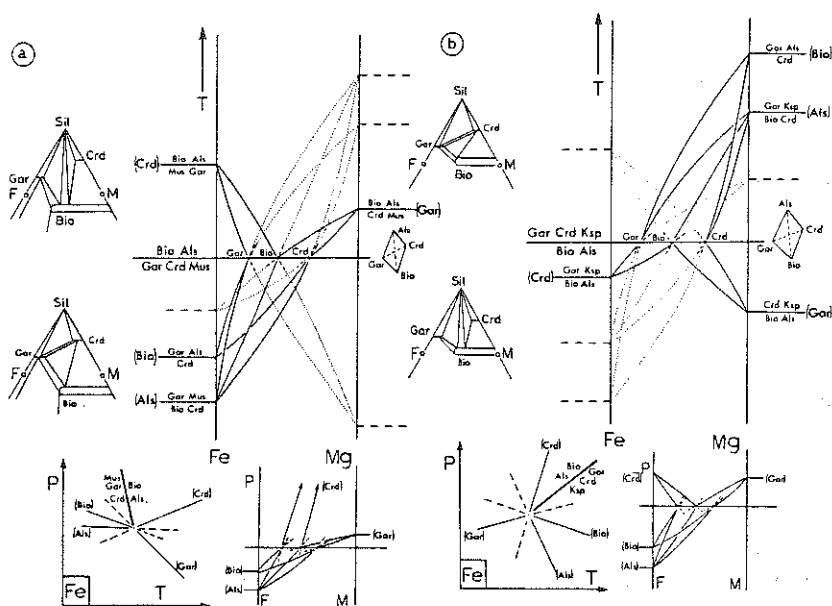




**Figure 2** : AFM projections from quartz and muscovite (both present) and H<sub>2</sub>O (with  $\mu\text{H}_2\text{O}$  externally controlled) from J.B. Thompson (1957, Figure 9) showing a metapelitic sequence with rising metamorphic grade. At conditions a (below the discontinuity at b), Bio + Sil + Gar and Bio + Sil + Crd are stable with Mus + Qtz. The discontinuous reaction at b



shows the projected replacement of Bio + Sil by Gar + Crd. At conditions c (above the discontinuity at b) Gar + Crd + Bio and Gar + Crd + Sil are stable with Mus + Qtz. The arrows show the predicted displacements of continuous reactions with increasing P or T (see also Figure 3a).



**Figure 3 :** Schematic P-T-X (Fe-Mg) phase relations for reactions among Bio, Gar, Crd, Sil, Qtz, H<sub>2</sub>O with Mus (a) or Ksp (b), from Thompson (1976a, p.418-419). The absent phase notation in the P-T and P-X sections is indicated in the appropriate T-X sections. The stable portions of the discontinuous (Fe-Mg) reactions can be located in the P-T diagrams using Schreinemaker's rules; they terminate at the end-member invariant points with Fe or Mg.

Because Mus and Bio have the same (K/OH) ratio, the reactions will be H<sub>2</sub>O-conserving. This is in contrast to the Bio-Ksp reactions which are clearly dehydration. It is therefore not easy to deduce by inspection the high entropy or high volume side of the Mus-Bio reactions.

#### VI - Fe - Mg CONTINUOUS REACTIONS WITH BIO, GAR, CRD, SIL, QTZ, H<sub>2</sub>O, MUS AND KSP

We will assume that the topology in Figure 4 is correct. It has been constructed using available thermochemical data (Thompson, 1982), and applies to either end-member system KMASH or KFASH. The isobaric T-X (Fe-Mg) section in Figure 3b is constructed with reference to the [Ksp, H<sub>2</sub>O] invariant point in Figure 4. With these assumptions it can be seen that the topology at the discontinuity with Mus (Figure 3a) is the reverse of that with Ksp (Figure 3b).

We will consider the above continuous reactions with Mus and then with Ksp in connection with the familiar ideal reaction



In Figure 3a Bio + Sil will replace Gar + Mus or Crd + Mus with increasing T, depending upon X<sub>Mg</sub> values of the rock. If reaction (12) for the breakdown of Mus + Qtz to Ksp + Sil + H<sub>2</sub>O, occurs, then as can be seen from Figures 3b and 5, with increasing T Bio + Sil will react to produce Gar + Ksp or Crd + Ksp, depending on X<sub>Mg</sub>. In the field there could be a Gar-out isograd followed by a Gar-in isograd due to coupled reactions with Mus then Ksp.

If the minerals do not maintain complete equilibrium, i.e. remain chemically zoned then Gar+Bio (with Sil+Mus+Qtz) will become more Fe-rich with increasing T and then after the Mus+Qtz = Ksp + Sil + H<sub>2</sub>O reaction Gar + Bio will become Mg-rich with increasing T, when they coexist with (Sil + Ksp + Qtz + H<sub>2</sub>O).

Thus, with such diagrams, equilibrium conditions can be understood by changing assemblages whereas disequilibrium conditions can be understood by changing compositions of the phases. However, if there is a fluid phase that contains CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> or species other than H<sub>2</sub>O, how does this influence our interpretation?

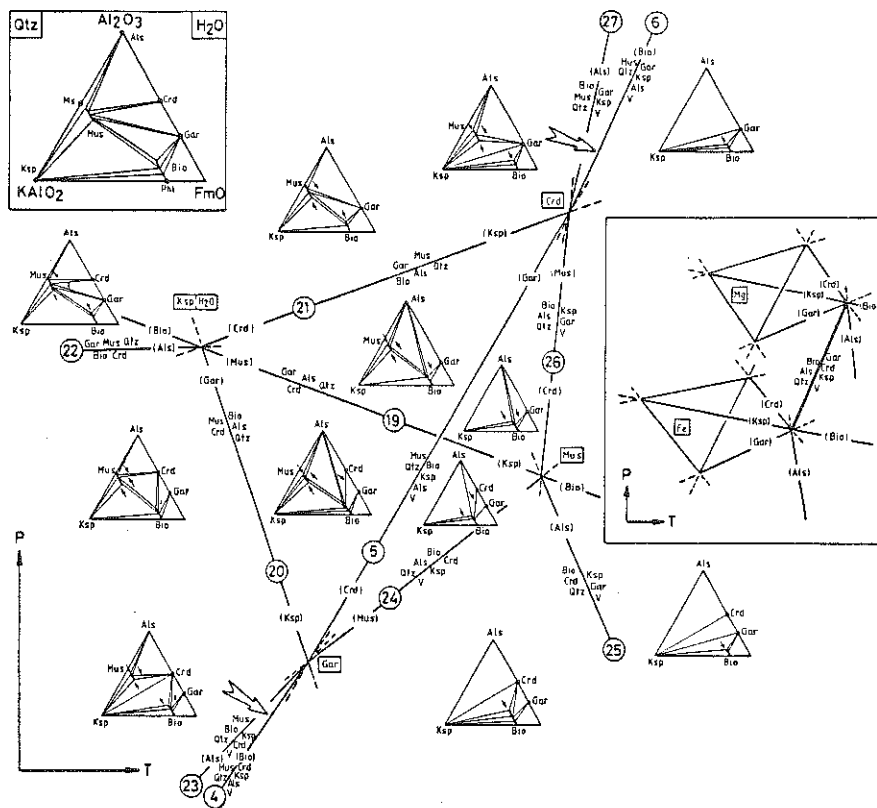
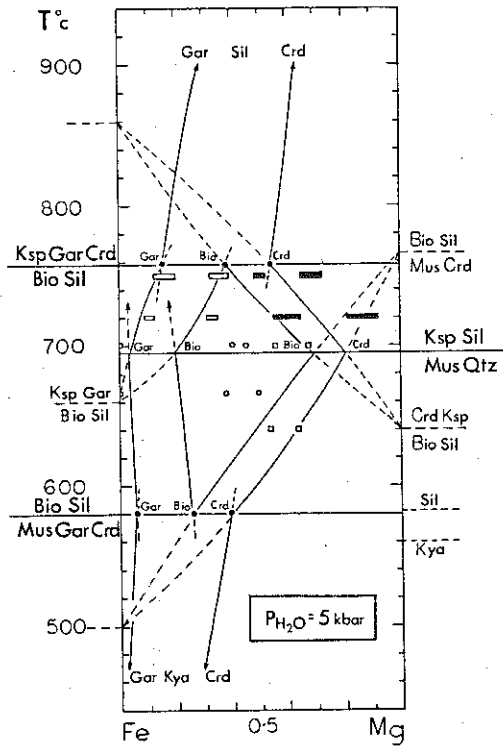


Figure 4 : Schematic P-T diagram for high-grade metapelites for either KFASH or KMASH systems (from Thompson, 1982, p.1570). Because Mus is phengitic and Bio is peraluminous both phases include the  $Al_2Fe_{-1}Si_{-1}$  exchange. The arrows drawn next to mica in the compositional triangles show predicted compositional changes with increasing dehydration or Al<sup>IV</sup>. The right insert shows the relationship between the KFASH (Fe) and KMASH (Mg) nets in P-T space. The dP/dT of the "H<sub>2</sub>O-conserving" reactions emanating from the invariant point [Ksp, H<sub>2</sub>O] are calculated from ΔV and ΔS data.



**Figure 5 :** Calculated T-X (Fe-Mg) sections at  $P_{H_2O} = 5 \text{ kb}$  for the continuous and discontinuous reactions involved in Figure 3. The loop reversals in  $dT/dX_{Mg}$  at the  $\text{Mus} + \text{Qtz} = \text{Ksp} + \text{Sil} + \text{H}_2\text{O}$  reaction are discussed in the text. The P-T-X data for natural assemblages (from Thompson, 1976b, p.440) are only strictly comparable with the experimental studies at the appropriate values of  $a_{H_2O}$ .

## VII - IMPURE METAMORPHIC FLUIDS AND ISOBARIC T-X (Fe-Mg) DIAGRAMS

If  $H_2O$  is present and another volatile such as  $CO_2$  is added to this fluid, the stability of the less hydrated assemblage will increase. Thus the isobaric T-X(Fe-Mg) sections will be displaced. The compositions of the coexisting minerals is shown with solid circles in Figure 6, and is not expected to be the same with impure fluids compared to pure  $H_2O$ . The net-transfer reaction

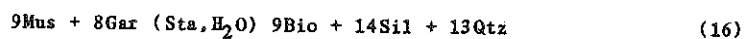
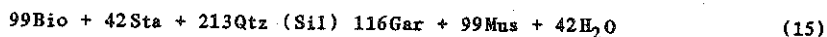
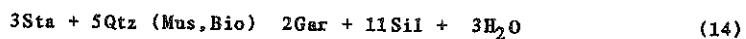
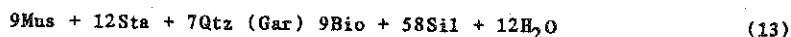


and the Fe-Mg exchange among ideal solutions.

$2 \text{ Fe-Gar} + 3 \text{ Mg-Crd} = 3 \text{ Fe-Crd} + 2 \text{ Mg-Gar}$   
are independent of  $aH_2O$ .

## VIII - EXERCISE TO USE SOME P-T-X RELATIONS OF CONTINUOUS REACTIONS

Given the following stoichiometric coefficients for the (Fe-Mg) continuous reactions illustrated in the AFM projections in Figure 7, projected from  $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ ,  $SiO_2$  and  $H_2O$ :-

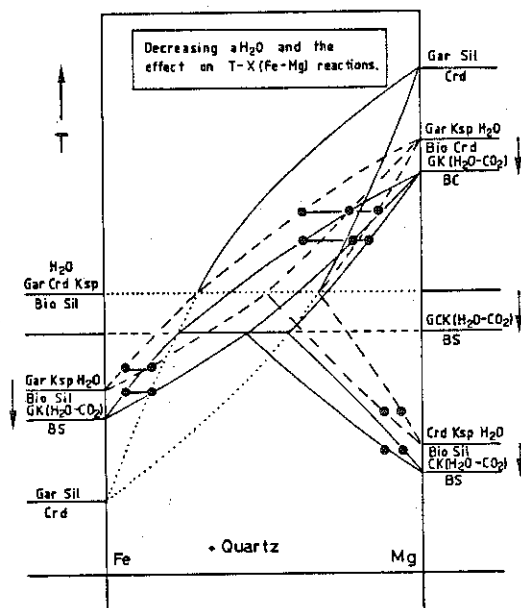


and assuming that the right-hand sides occur at higher temperatures:

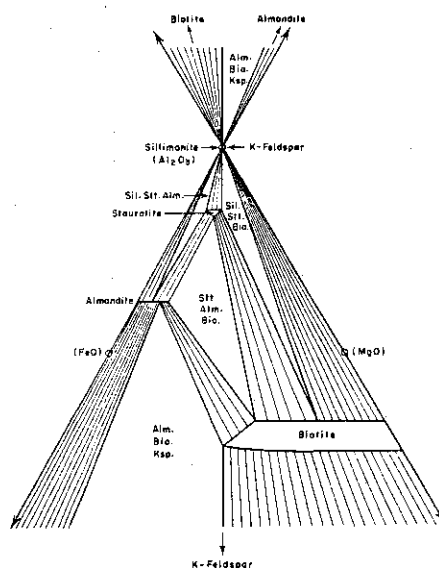
(i) Indicate by arrows how the 3-phase fields will move with decreasing T or decreasing  $aH_2O$ ,

(ii) Draw a schematic isobaric (T-X) (Fe-Mg) diagram to illustrate the discontinuous disappearance of staurolite, via the reaction





**Figure 6** : A schematic isobaric T-X (Fe-Mg) section showing the direction of displacement of the continuous reactions in Figure 3b, due to lowering  $a_{H_2O}$  (solid lines) relative to  $a_{H_2O} = 1$  (dashed lines).



**Figure 7** : Schematic AFM projection for the lower sillimanite zone of west central New Hampshire (J.B. Thompson, 1957, Figure 5) for assemblages with Mus, Qtz and externally controlled  $\mu_{H_2O}$ .

## IX - SOLUTION TO VIII

Because  $X_{Mg} \text{ Bio} > \text{Sta} > \text{Gar}$ , with decreasing  $T$  reactions (13), (14), (15) move to produce Sta from Bio + Sil, Sta from Gar + Sil and Bio + Sta from Gar, respectively (see Figure 8b). Decreasing  $H_2O$  or increasing  $T$  both produce the opposite compositional changes to this. For the "'H<sub>2</sub>O-conserving'" reaction (16) with the slope for reaction 21 in Figure 4, the relative displacement are as shown in Figure 8c.

A composition (a) in Figure 8a will produce Gar + Mus from Sta + Bio at  $T_1$ . Because of continuous reactions (15) all of Gar + Sta + Bio will become more Mg rich until at the discontinuity at  $T_2$ , Sta will disappear. Thereafter with increasing  $T$ , Gar + Bio will become Fe-rich through reaction (16) until garnet is completely consumed at  $T_3$ . How much of this history is recorded depends upon the degree of attainment of equilibrium during the progressive temperature increase during metamorphism.

## X - WHICH REACTIONS ARE BEST TO USE FOR GEOTHERMOMETRY AND GEOBAROMETRY?

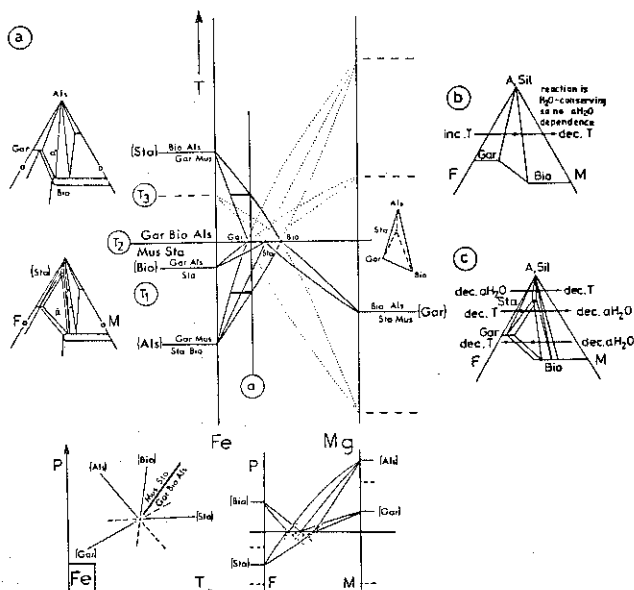
Obviously reactions among anhydrous minerals, for example



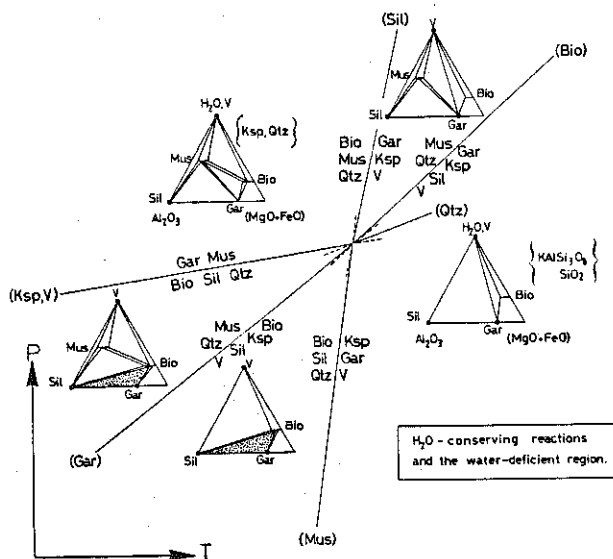
are more useful than dehydration or decarbonation reactions, to determine  $P$  or  $T$ , as they are independent of  $a_{H_2O}$ ,  $a_{CO_2}$ , etc.. In such an assemblage, the Fe-Mg exchange between Gar and Crd may be used to evaluate  $T$  (reaction 1), as the equilibrium is independent of  $a_{H_2O}$  and not very  $P$  dependent. With this  $T$ , the isopleth equilibria among Gar+Crd+Sil+Qtz (reaction 7) may be used to evaluate  $P$  (as in Figure 1).

Despite these advantages, all solid-solid or  $H_2O$ -conserving reactions usually have small values of  $\Delta G$ . This makes experimental  $P$ - $T$  location of these reactions difficult because kinetic factors compete with small values of  $\Delta G$ . In natural systems the displacement  $\Delta P$  and  $\Delta T$  from the simple system reference reaction due to chemical impurities will also be large and in most cases not predictable as we do not know many activity coefficients for multicomponent mineral solutions.





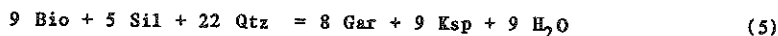
**Figure 8** : Schematic isobaric T-X (Fe-Mg) diagram corresponding to the AFM projections in Figure 7. The mineralogical behaviour of composition a is discussed in the text as are the continuous reaction displacements with changing T and aH<sub>2</sub>O, shown in b and c.



**Figure 9** : Schematic phase relations in P-T space showing the water-deficient region for Gar + Bio + Mus + Sil +/- H<sub>2</sub>O coexisting with Ksp and Qtz. The shaded regions show that the assemblage Bio + Gar + Ksp + Sil + Qtz is stable below the dehydration reaction and coexists with pure H<sub>2</sub>O only at the P-T condition of the dehydration. Appropriate examination of natural parageneses can reveal whether such assemblages are stable below the relevant dehydration curves because of the absence of any fluid or because an aqueous fluid is diluted by other species.

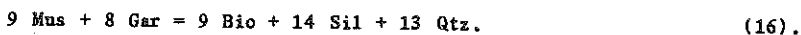
# XI - HYDRATED MINERALS AND A FLUID PHASE

When we identify the minerals Bio + Sil + Gar + Qtz + Ksp, we often use the reference reaction



to locate the  $P_1$ - $T_1$  conditions because it has been determined in the laboratory, with excess  $\text{H}_2\text{O}$ . We should not forget that all of the mineral phases are also stable at lower  $P$  and  $T$  than this curve (Figure 9). It is therefore necessary to decide whether our assemblage equilibrated without a fluid, or with a fluid which was not pure  $\text{H}_2\text{O}$ .

It is incorrect to assume that because a rock contains a hydrate, that a water-rich fluid phase must have been present at the time of the reaction. Many reactions occur under water-deficient conditions, for example



This reaction is " $\text{H}_2\text{O}$ -conserving" although it involves hydrates. It proceeds without gaining or losing  $\text{H}_2\text{O}$  and therefore is independent of  $a\text{H}_2\text{O}$ . Such reactions could be common during metamorphism, but are very difficult to locate in  $P$ - $T$  space by direct experiments.

# XII - CONTINUOUS REACTIONS AND MISCIBILITY GAPS IN MINERALS SERIES

We have taken advantage of ideal solutions to calculate our  $P$ - $T$ - $X$  relations with  $\text{FeMg}_{-1}$ . Non-ideal thermodynamic behaviour can lead to miscibility gaps observed in certain mineral series. In Table 1 and Figure 10 are some of the general consequences to be considered when immiscibility occurs. Of special importance are the pairs of Figures 10c-d and 10 g-h. Ideal solution of impurity in one phase will displace the equilibrium exponentially with regard to the  $P$  and  $T$  of the reference reaction (Figure 10 c and d). A miscibility gap (Figure 10 g) will lessen the  $P$ - $T$  displacement (Figure 10h). This assumption of ideal solution where miscibility occurs will lead to an overestimation of the  $\Delta P$ ,  $\Delta T$  displacement due to crystalline solution, relative to a reference reaction.

TABLE 1.

## SUMMARY OF MINERALOGICAL CRYSTALLINE SOLUTIONS AND THEIR PROPERTIES

## CONTINUOUS SOLUTIONS

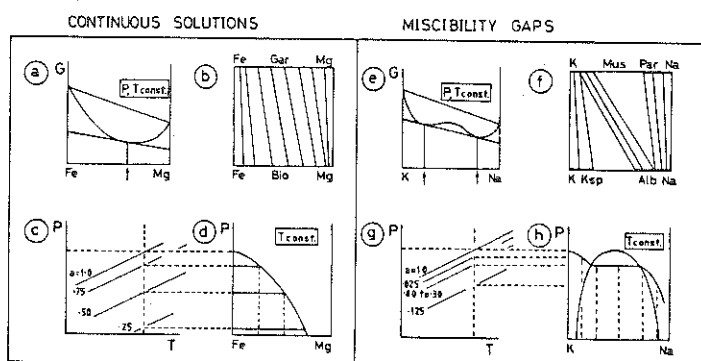
## MISCIBILITY GAPS

## Simple substitutions

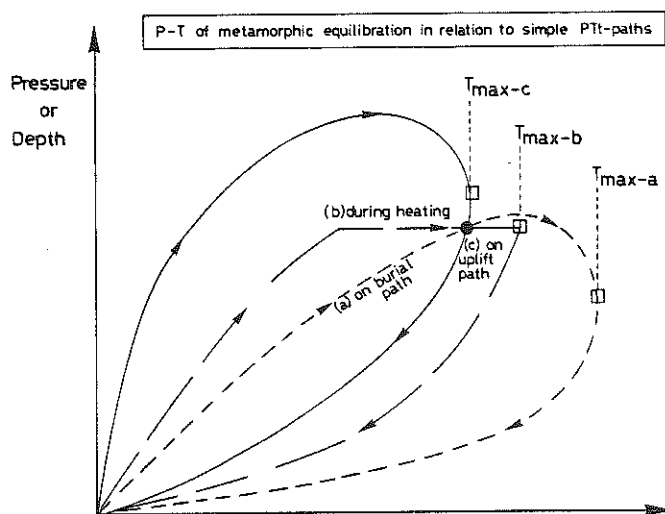
$\text{MgFe}_{-1}^{2+}$ (olivine, pyroxene, amphibole, mica)	$\text{AlFe}_{-1}^{3+}$ (oxides, epidote, $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ )
$\text{MnFe}_{-1}^{2+}$ (garnet, cordierite, chloritoid, chlorite, staurolite, carbonates)	$\text{AlCr}_{-1}^{3+}$ (spinel, pyroxene, chlorite, amphiboles)
$\text{FOH}_{-1}$ (mica, amphibole)	$\text{CaMg}_{-1}$ (pyroxenes, amphiboles, garnets, carbonates, olivine)
$\text{SiH}_{-4}$ (garnet, olivine, other orthosilicates)	$\text{KNa}_{-1}$ (mica, feldspar, foids)
	$\text{SiTi}_{-1}^{4+}$ (stishovite-rutile?)

## Coupled substitutions

$\text{Al}_2\text{Mg}_{-1}\text{Si}_{-1}$ (pyroxene, amphibole, mica, chlorite, melilite)	$\text{NaSiCa}_{-1}\text{Al}_{-1}$ (plagioclase, pyroxene, mica, amphibole, foids)
Tschermak exchange -not complete but apparent a continuous solution	$\text{NaAl}_{-1}\text{Si}_{-1}$ (nepheline, tridymite, amphibole)
	$\text{CaMgNa}_{-1}\text{Al}_{-1}$ (pyroxene, amphibole)
combinations of the above, e. g.:	$\text{Fe}_{-2}^{3+}\text{Fe}_{-1}^{2+}\text{Ti}_{-1}$ (although related to the Tschermak exchange, this may lead to miscibility gaps with some cations, e.g. hematite + ilmenite).
$\text{Al}_2\text{Fe}_{-2}^{3+}\text{Fe}_{-1}^{2+}\text{Si}_{-1}$ , $\text{Al}_2\text{Mg}_{-1}\text{Si}_{-1}$ :	
$\text{Fe}_{-2}^{3+}\text{Fe}_{-1}^{2+}\text{Si}_{-1}$ : $\text{Cr}_{-1}^{3+}\text{AlMg}_{-1}\text{Si}_{-1}$	



**Figure 10** : G-P-T-X relations for ideal crystalline solutions and those with miscibility gaps. The P-T and P-X sections show displacements for crystalline solutions and also how  $\Delta P$  may be seriously overestimated if a miscibility gap occurs. Table 1 summarises the behaviour of common rock-forming minerals with regard to exchange vectors and miscibility gaps.



**Figure 11** : Schematic PTt paths are shown passing through the same PT point (solid circle) for a) on burial path; b) during isobaric heating; c) on uplift path. If rocks record mineral assemblages formed in a temperature interval close to  $T_{max}$  on a given path, then only a path like c is likely to be recorded by the P-T point (solid circle) For paths a and b, it is likely that an assemblage equilibrated at the P-T conditions of the solid circle would be obliterated by later heating. Mineral composition can change after achieving  $T_{max}$  until cation diffusion becomes too slow (Thompson and England, 1984).

## XIII - HOW MUCH OF THE HISTORY OF METAMORPHISM IS RECORDED BY A ROCK?

Though a rock in perfect chemical and mechanical equilibrium would represent equilibration at a unique point on one PTt path, it is important to enquire exactly at which depth the given sample recorded its temperature. Furthermore, we must determine to which of many possible PTt paths passing through this point the sample path belongs (Figure 11). Information of this latter type can only come from equilibration P and T values deduced for many samples collected from one terrain. When this is done, remarkably small pressure differences are deduced (frequently less than 1 kbar if discrepant geobarometric pressures are averaged and no significance is attached to the errors) while the temperature differences are 200° to 300°C (e.g. Figure 1).

It is convenient for the moment to assume that a given sample will record, through the equilibrated mineral compositions, a temperature close to the maximum achieved on a particular PTt path ( $T_{\max}$  of England and Richardson, 1977, p.202). This means that if a rock completely equilibrated at such temperature then any previous mineralogical history could have been completely obliterated.

It is important to determine if local environments among minerals (on the submillimetre scale) were chemically equilibrated even though equilibrium was not attained on the centimetre scale? Related questions concern when on the PTt paths for regional metamorphism the various local mineral environments closed to cation exchange and whether there are textural and chemical features in metamorphosed rocks interpretable enough to say if temperatures were increasing or decreasing in relation to pressure (depth) changes?

Of the various metamorphic rock types exposed in most metamorphic terrains, pelitic rocks offer better opportunities for successful geothermometry and geobarometry because they contain a greater number of phases of somewhat simpler chemistry than those in mafic rocks and may not be affected by a fluid phase of complex composition such as probably would occur in metacarbonate rocks.

## XIV - ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful to K. Malmstroem for drafting the figures and processing the manuscripts and to C.H. Heinrich, E.H. Perkins, J. Ridley, D.C. Rubie and A. Weisbrod for helpful comments.

## REFERENCES

- ENGLAND P.C., RICHARDSON S.W. (1977) The influence of erosion upon the mineral facies of rocks from different metamorphic environments. *Jour. Geol. Soc. London.* 134, 201-213
- ESSENE E.J. (1982) Geologic thermometry and barometry. in: "Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria". J.M. Ferry ed., Min. Soc. America: Reviews in Mineralogy 10, 153-206
- GHENT E.D. (1976) Plagioclase-garnet  $Al_2SiO_5$ -quartz: a potential geobarometer-geothermometer. *Am. Mineralogist* 61, 710-714
- HOLDAWAY M.J. (1971) Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. *Am. Jour. Sci.* 271, 97-131
- RICHARDSON S.W., GILBERT M.C., BELL P.M. (1969) Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria; the aluminum silicate triple point. *Am. Jour. Sci.* 267, 259-272
- THOMPSON A.B. (1976a) Mineral reactions in pelitic rocks: I. Prediction of P-T-X (Fe-Mg) phase relations. *Am Jour. Sci.* 276, 401-424
- THOMPSON A.B. (1976b) Mineral reactions in pelitic rocks: II Calculation of some P-T-X (Fe-Mg) phase relations. *Am. Jour. Sci.* 276, 425-454
- THOMPSON A.B. (1982) Dehydration melting of pelitic rocks and the generation of  $H_2O$ -undersaturated granitic liquids. *Am. Jour. Sci.* 282, 1567-1595
- THOMPSON A.B., ENGLAND P.C. (1984) Pressure-temperature-time paths of regional metamorphism of the continental crust II. Some petrological constraints from mineral assemblages in metamorphic rocks. *Jour. Petrol.* in press
- THOMPSON J.B. (1957) The graphical analysis of mineral assemblages in pelitic schists. *Am. Mineralogist* 42, 842-858
- THOMPSON J.B., LAIRD J., THOMPSON A.B. (1982) Reactions in Amphibolite, greenschist and blueschist. *Jour. Petrol.* 23, 1-27
- TRACY R.J., ROBINSON P.R., THOMPSON A.B. (1976) Garnet composition and zoning in the determination of temperature and pressure of metamorphism, central Massachusetts. *Am. Mineralogist* 61, 762-775
- TRACY R.J., ROBINSON P.R. (1979) Evolution of metamorphic belts: Information from detailed petrologic studies. IGCP Blacksburg, Virginia, p. 189-195.

## CHAPITRE VII

### UTILISATION DES ÉCHANGES Fe-Mg EN GÉOTHERMOMÉTRIE. APPLICATION AUX ROCHES MAFIQUES ET ULTRAMAFIQUES

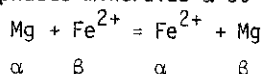
Jacques FABRIES

UTILISATION DES ECHANGES Fe-Mg EN GEOTHERMOMETRIE.  
APPLICATION AUX ROCHES MAFIQUES ET ULTRAMAFIQUES.

Jacques FABRIES

I - INTRODUCTION

Pour les cinq minéraux ferromagnésiens olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, spinelle et grenat, qu'on rencontre dans les roches basiques et ultrabasiques, quatre paires minérales indépendantes sont susceptibles d'être utilisées en géothermométrie. En général pour une réaction d'échange  $\text{Fe}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$  entre deux phases minérales  $\alpha$  et  $\beta$



on définit un coefficient de distribution apparent  $K_D$  de la façon suivante

$$K_D = \left( \frac{X_{\text{Fe}}}{X_{\text{Mg}}} \right)_{\alpha} : \left( \frac{X_{\text{Fe}}}{X_{\text{Mg}}} \right)_{\beta}, \text{ où } X \text{ est la fraction molaire.}$$

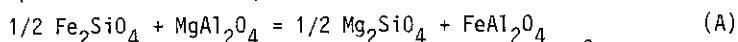
Les constantes d'équilibre  $K$  pour la plupart des réactions d'échange Fe-Mg sont souvent peu sensibles à la pression en raison des faibles valeurs de  $\Delta V^\circ$  (Ramberg et De Vore, 1951, Kretz, 1963, etc...), ce qui a conduit de nombreux auteurs à tenter de calibrer de tels équilibres comme géothermomètres. Malheureusement la plupart d'entre eux ont également des valeurs  $\Delta H^\circ$  faibles, de sorte que la variation de  $K$  en fonction de la température  $\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta H^\circ}{R}$ , est insuffisamment grande pour permettre des estimations précises de la température. Le fractionnement Fe/Mg est fort seulement quand du grenat ou du spinelle sont impliqués, du fait que ces deux minéraux, par rapport aux autres silicates ferromagnésiens, montrent une préférence accentuée du fer relativement au magnésium. C'est ainsi que pour le couple grenat-clinopyroxène, le coefficient de distribution varie d'environ 2 dans les roches de haute température comme les xénolithes ultramafiques des kimberlites et des basaltes alcalins, à environ 40 dans le faciès schiste bleu (Banno, 1970). Les paires minérales comportant l'une ou l'autre de ces deux phases, grenat ou spinelle, sont donc à la base des meilleurs géothermomètres potentiels.



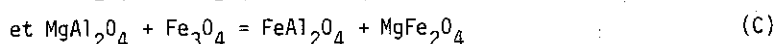
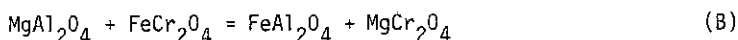
## II - GEOTHERMOMETRIE OLIVINE-SPINELLE

L'utilisation géothermométrique du partage Fe-Mg entre spinelle et olivine coexistants, très souvent présents dans nombre de roches mafiques et ultramafiques, a été suggérée tout d'abord par Irvine (1965). Il a montré que le coefficient de distribution  $K_D = (X_{Fe}^{SP} \cdot X_{Mg}^{OL}) / (X_{Mg}^{SP} \cdot X_{Fe}^{OL})$ , varie principalement avec la température, mais dépend aussi des fractions atomiques des ions  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  des spinelles. Adoptant un modèle de solution idéale pour les solutions solides naturelles  $(Mg, Fe^{2+})_2SiO_4$  et  $(Mg, Fe^{2+})(Al, Cr, Fe^{3+})_2O_4$ , Jackson (1969) a établi une première calibration de ce géothermomètre à partir des données thermodynamiques alors disponibles. Son application à des paragenèses naturelles, notamment dans des roches ultramafiques, a conduit à des températures souvent plus élevées, et parfois de façon considérable, que les estimations obtenues par d'autres méthodes thermométriques, et même fréquemment à des valeurs franchement irréalistes, par exemple négatives ou supérieures à 2000°C (Evans et Wright, 1972). Evans et Frost (1975) ont alors proposé une nouvelle calibration, empirique, sur la base de couples olivine-spinelle analysés provenant de roches métamorphiques de haut grade ou de basaltes, et d'assemblages expérimentaux.

L'échange Fe/Mg entre spinelle et olivine coexistants peut être décrit par la réaction d'équilibre :



Etant donné que les teneurs en Cr et en  $Fe^{3+}$  du spinelle exercent une influence importante sur cette réaction de partage, l'équilibre (A) doit être couplé aux deux autres équilibres d'échange



Sur la base de ces réactions, plusieurs calibrations thermométriques ont été proposées depuis 1979.

### 1 - Calibration à partir des données thermodynamiques "standards" des minéraux

A la suite des critiques de Evans et Wright (1972), Roeder et al. (1979) ont révisé la formulation de Jackson (1969) en utilisant une valeur différente pour l'énergie libre de  $FeCr_2O_4$ , qu'il considère comme meilleure, tout en conservant les autres paramètres thermodynamiques. L'équation devient alors :

$$T(^{\circ}K) = \frac{3480X_{Cr}^{SP} + 1018X_{Al}^{SP} - 1720X_{Fe^{3+}}^{SP} + 2400}{1,9871nK_D + 2,23X_{Cr}^{SP} + 2,56X_{Al}^{SP} - 3,08X_{Fe^{3+}}^{SP} - 1,47} \quad (1)$$

et a été utilisée dans plusieurs études de roches mafiques et ultramafiques, notamment des nodules de basaltes alcalins (Berger, 1981). Appliqué par exemple aux péridotites des gisements-types des Pyrénées (Lherz), qui couvrent un large intervalle de compositions depuis des harzburgites (olivine Fo92) jusqu'à des lherzolites riches en fer (Fo79), ce géothermomètre fournit des températures très dispersées entre 600° et 1100°C. En outre des corrélations systématiques apparaissent entre ces valeurs et la nature de la roche hôte (fig.1a) :

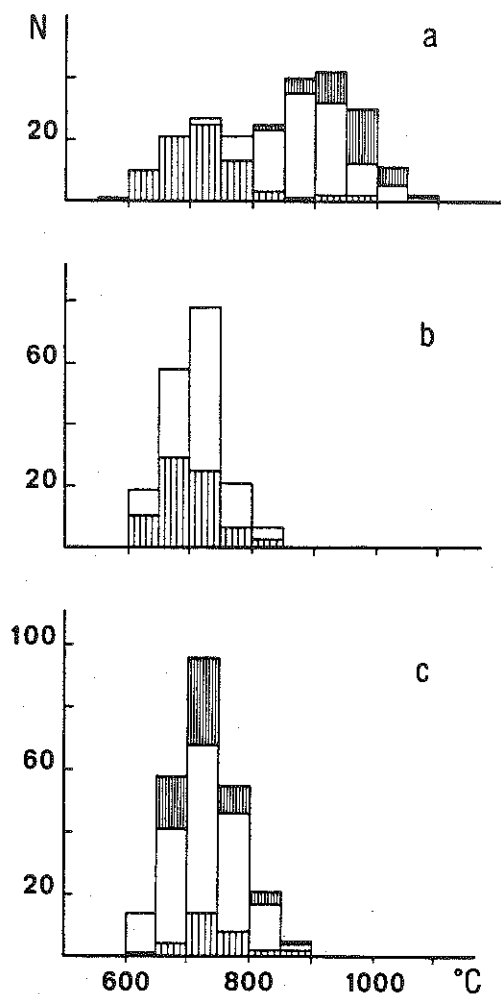


Figure 1 : Comparaison des températures données par trois géothermomètres Ol/Sp sur les péridotites de Lherz et Freychinède (Ariège) (Conquére et Fabriès, 1983) (a) Roeder et al. (1979) ; Fabriès (1979) ; (c) Sack (1982). Hachures espacées : harzburgites ; blanc : lherzolites massives ; hachures serrées : lherzolites riches en fer.

dans les harzburgites, qui contiennent les spinelles les plus chromifères de la série, les températures sont systématiquement plus basses (700°C environ) que celles obtenues dans les lherzolites banales (environ 900°C), tandis que les lherzolites riches en fer ( $Fo < 88$ ) accusent les températures les plus élevées (950°C et plus). La réalité de telles différences systématiques est difficile à admettre pour des roches si étroitement associées, dont les caractères pétrographiques et structuraux montrent leur longue histoire commune (Conquére et Fabriès, 1983). Les températures estimées par le géothermomètre de Roeder et al. (1979) semblent donc peu significatives, et sans doute erronées, comme l'ont également avancé Engi et Evans (1980) sur la base d'autres critères.

## 2 - Calibration empirique pour des paragenèses de péridotites métamorphiques.

Contrairement à la précédente, cette méthode tente de déterminer différents paramètres de la relation d'équilibre par régression linéaire sur des données paragénétiques et des résultats expérimentaux. Elle a été surtout élaborée jusqu'à présent pour des paragenèses de péridotites métamorphiques (Evans et Frost, 1975 ; Fujii, 1977 ; Engi, 1978 ; Fabriès, 1979 ; O'Neill, 1981).

Dans les paragenèses métamorphiques de péridotite (complexes ultramafiques de "type alpin", xénolithes dans basaltes alcalins et kimberlites), le spinelle a des teneurs en  $Fe^{3+}$  généralement faibles, fréquemment  $X_{Fe^{3+}}^{sp} \leq 0,05$ . Dans ces conditions on est en droit de supposer que la concentration des ions trivalents dans les sites tétraédriques de la structure du spinelle est faible ; la distribution des cations peut donc être considérée comme "normale", puisque  $Fe^{3+}$  est l'ion trivalent présentant le plus haut degré d'inversion (distribution "inverse"), alors que la préférence pour le site octaédrique est très forte pour  $Cr^{3+}$  et  $Al^{3+}$  (voir Navrotsky et Kleppa, 1967). Dans les péridotites à spinelle, le spinelle est essentiellement une solution solide  $(Mg,Fe)(Al,Cr)_2O_4$  et l'olivine a une composition toujours voisine de  $Fo_{90}$ . Evans et Frost (1975) et Medaris (1975) ont observé une corrélation quasi linéaire entre  $lnK_D^o$ , normalisé à une base  $X_{Fe^{3+}}^{sp} = \text{constante}$  (0 ou 0,05 suivant les auteurs), et  $X_{Cr}^{sp}$  dans les paragenèses péridotitiques à olivine-spinelle-enstatite-chlorite (fig.2). Par ailleurs dans plusieurs gisements de péridotites, on observe que les points représentatifs des paires olivine-spinelle dans un diagramme  $lnK_D^o - X_{Cr}^{sp}$  (fig.3) se disposent statistiquement sur des droites, caractéristiques d'un gisement à l'autre. En calculant les équations des droites de régression correspondantes, on s'aperçoit que ces droites appartiennent à peu près à un même faisceau linéaire convergent, à un paramètre (Fabriès, 1979). Comme l'ensemble des caractères minéralogiques et structuraux permettent de penser que les échantillons alignés sur une même droite ont été équilibrés dans des conditions identiques,

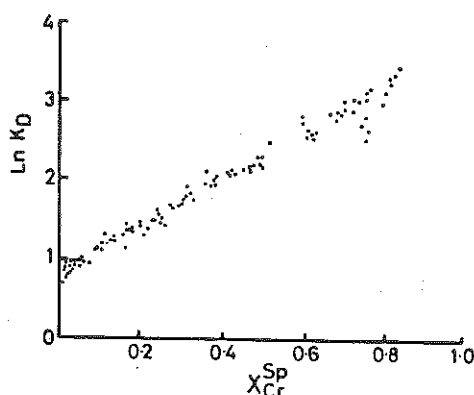


Figure 2 : Diagramme  $\text{Ln} K_D - X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}}$  pour des péridotites métamorphiques à chlorite-enstatite-olivine-spinelle (Evans et Frost, 1975)

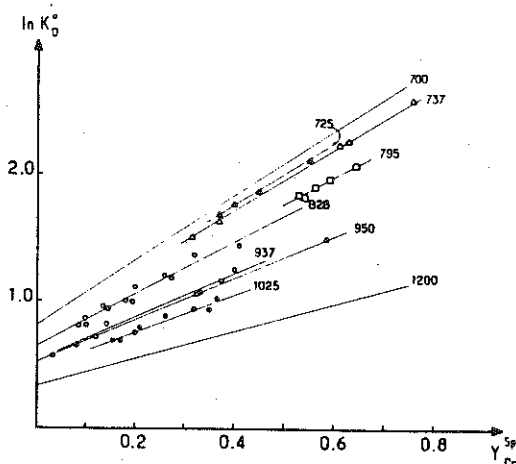


Figure 3: Variation de  $\text{Ln} K_D^0$  en fonction de  $X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}}$  dans divers gisements de péridotites à spinelle (Fabriès 1979). ● San Carlos, ○ Ronda, ▲ Burro Mountains, △ Red Mountains, □ Vulcan Peak.

notamment en température, les différentes droites de régression peuvent être assimilées à des isothermes.

Une explication de telles corrélations presque linéaires a été proposée par Wood et Nicholls (1978), à partir d'un modèle de solution solide réciproque pour le spinelle. A l'équilibre on peut écrire d'après la réaction (A) :

$$RT \ln K_D = -\Delta G_A^0 + 1/2 RT \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}}{\gamma_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}} + RT \ln \gamma_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}^{\text{sp}} - RT \ln \gamma_{\text{FeAl}_2\text{O}_4}^{\text{sp}} \quad (2)$$

Dans le modèle de solution choisi pour les activités des spinelles, on a :

$$RT \ln y_{MgAl_2O_4}^{sp} = x_{Fe}^{sp} x_{Cr}^{sp} \Delta \bar{G}_B^0 + x_{Fe}^2 w_{FeMg}^{sp} + 2 x_{Cr}^2 w_{AlCr}^{sp} \quad (3)$$

$$\text{et } RT \ln y_{FeAl_2O_4}^{sp} = - x_{Mg}^{sp} x_{Cr}^{sp} \Delta \bar{G}_B^0 + x_{Mg}^2 w_{FeMg}^{sp} + 2 x_{Cr}^2 w_{AlCr}^{sp} \quad (4)$$

où  $w_{FeMg}^{sp}$  et  $w_{AlCr}^{sp}$  représentent les paramètres d'interaction dans les sites tétraédriques et octaédriques respectivement (modèle de solution régulière symétrique), et le premier terme du deuxième membre l'écart dû à la solution réciproque inter-site ("cross-site"). L'équation (2) s'écrit alors :

$$RT \ln K_D = - \Delta \bar{G}_A^0 + 1/2 RT \ln \frac{\gamma_{Fe_2SiO_4}^{ol}}{\gamma_{Mg_2SiO_4}^{ol}} + x_{Cr}^{sp} \Delta \bar{G}_B^0 + (x_{Fe}^{sp} - x_{Mg}^{sp}) w_{FeMg}^{sp} \quad (5)$$

A température constante et pour une composition à peu près constante de l'olivine dans les péridotites, le deuxième terme à droite de l'équation (5) est pratiquement constant. En différentiant dans ces conditions cette équation par rapport à  $x_{Cr}^{sp}$ , on obtient :

$$\left( \frac{\partial \ln K_D}{\partial x_{Cr}^{sp}} \right)_{T,P,x_{Mg}^{ol}} = \frac{\Delta \bar{G}_B^0}{RT} + 2 \left( \frac{\partial x_{Fe}^{sp}}{\partial x_{Cr}^{sp}} \right)_{T,P,x_{Mg}^{ol}} \frac{w_{FeMg}^{sp}}{RT} \quad (6)$$

Or les ions  $Fe^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  semblent se remplacer mutuellement d'une façon proche de l'idéalité, du moins dans le cas considéré ici d'une structure peu différente d'une distribution "normale", comme l'atteste l'absence de solvus dans le système restreint  $(Mg, Fe^{2+})(Al, Cr)_2O_4$  (Warsaw et Keith, 1954 ; Ulmer, 1964). Le deuxième terme à droite dans l'équation (6) est donc nettement faible par rapport au premier terme et peut être négligé, ce que confirme également la relation quasi linéaire mise en évidence entre  $\ln K_D$  et  $x_{Cr}^{sp}$ .

#### a- Calibration de Fabriès (1979)

Ainsi en adoptant un modèle idéal pour la distribution  $Fe^{2+}-Mg^{2+}$  dans le spinelle et l'olivine des péridotites, la relation (5) se réduit à

$$\ln K_D = \frac{- \Delta \bar{G}_A^0}{RT} + x_{Cr}^{sp} \Delta \bar{G}_B^0, \quad (7)$$

chacune de ces relations linéaires dans un espace  $(\ln K_D, x_{Cr}^{sp})$  pouvant alors être assimilée à une isotherme. Sur cette base, une calibration empirique a été tentée en traçant les droites établies à 700°C et 1200°C respectivement à partir des données suivantes (fig.4).

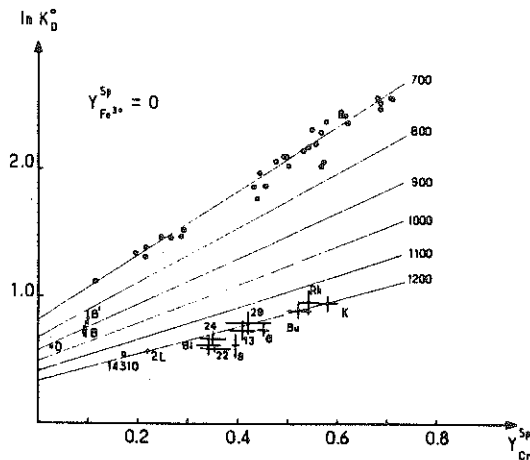


Figure 4 : Diagramme  $\ln K_D^O - X_{Cr}^{SP}$  et isothermes provisoires (Fabriès, (1979). Cercles (Medaris, 1975). 14310 (Green et al., 1972) ; 2L (Mori, 1977) ; B, B', D (Mysen et Boettcher, 1975) ; Bi, Bu, Rh (Roeder et al., 1979) ; K (Evans et Wright, 1972) ; 6,8,13,22,24,29 (Fisk et Bence, 1980).

. Isotherme 700°C : régression linéaire sur 32 données de métapéridotites (Medaris, 1975) dans l'intervalle  $X_{Cr}^{SP}(0,0-0,7)$ .

. Isotherme 1200°C : herzolite à spinelle 2L (Mori, 1977), et échantillon lunaire 14310 (Green et al., 1972), équilibrés expérimentalement, et ponces du Kilauea Iki (Evans et Wright, 1972).

Le coefficient de distribution  $K_D$  a été normalisé à une base  $X_{Fe}^{SP} = 0$  suivant la relation

$$\ln K_D^O = \ln K_D - 4X_{Fe}^{SP} \quad (8)$$

Le facteur 4, qui représente la valeur de  $\ln K_C (= - \frac{\Delta \bar{G}_C^O}{RT})$ , est celle obtenue par Irvine (1965). Elle est probablement trop forte en fonction des données thermodynamiques plus récentes, comprises vraisemblablement entre 2 et 3 dans l'intervalle 1200°C-700°C. Cependant, l'erreur découlant de l'incertitude sur ce facteur de correction a une faible influence quand les teneurs en  $Fe^{3+}$  sont très faibles.

L'ajustement des isothermes précédentes conduisent aux expressions des enthalpies libres des réactions (A) et (B) :

$$\Delta G_A^O = - 2668 + 1,13 T \quad (cal) \quad (9)$$

$$\text{et } \Delta G_B^O = 8445 - 3,63 T \quad (cal) \quad (10)$$

d'où on tire l'équation thermométrique :

$$T(^{\circ}\text{K}) = \frac{4250 X_{\text{Cr}}^{\text{sp}} + 1343}{\ln K_D^0 + 1,825 X_{\text{Cr}}^{\text{sp}} + 0,571} \quad (11)$$

Cette calibration géothermométrique a été contestée, notamment quant à la validité des résultats obtenus dans le domaine des hautes températures (Berger, 1981). Cependant, en premier lieu, l'isotherme 1200°C tracée sur la base de ce géothermomètre est en excellent accord avec les données expérimentales disponibles (fig.4), en particulier de Roeder et al. (1979) et de Fisk et Bence (1980), non utilisées dans la régression (tableau 1) ; d'autre part, l'isotherme 700°C déterminée empiriquement sur la même base montre une bonne concordance, dans le domaine des compositions  $X_{\text{Cr}}^{\text{sp}} \leq 0,5$ , avec les expériences réalisées par Engi (1978) à la même température. Les températures ainsi calculées peuvent donc être considérées comme crédibles, au moins dans l'intervalle 700°-1200°C, pour  $X_{\text{Mg}}^{\text{ol}} \approx 0,90 \pm 0,02$  et  $X_{\text{Cr}}^{\text{sp}} \leq 0,05$ . Elles sont analogues à celles fournies par les formulations géothermométriques de Engi (1978) ou de Wilson (1982).

Fujii (1977) avait déjà proposé une calibration du géothermomètre empirique de Evans et Frost (1975), s'appuyant notamment sur des expériences d'échange Fe-Mg à 1200°C et 1350°C. A 1200°C, cependant, ses résultats expérimentaux s'écartent nettement de ceux obtenus par la plupart des autres expérimentateurs. Ce désaccord explique, au moins en partie, les valeurs franchement aberrantes des températures calculées avec l'équation géothermométrique de Fujii sur des paragenèses péridotitiques.

#### b- Géothermomètre de O'Neill (1981)

Dans le cadre de son étude de la transition entre lherzolite à spinelle et lherzolite à grenat, O'Neill (1981) a été amené à formuler une nouvelle calibration du géothermomètre olivine-spinelle. Pour exprimer les activités, il utilise un modèle de solution régulière symétrique pour la solution solide olivine (O'Neill et Wood, 1979), soit :

$$RT \ln \frac{Y_{\text{ol}}^{\text{ol}}}{X_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}} = 2(1 - X_{\text{Mg}}^{\text{ol}})^2 W_{\text{MgFe}}^{\text{ol}}$$

$$\text{avec } X_{\text{MgFe}}^{\text{ol}} = 3760 + 13P \text{ (J)} \quad , P \text{ en kbar} \quad (12)$$

et, le modèle de solution réciproque de Wood et Nicholls (1978) pour le spinelle, l'échange  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg étant considéré comme idéal dans les sites tétraédriques de la structure :

$$RT \ln^Y_{MgAl_2O_4} = X_{Fe}^{SP} X_{Cr}^{SP} \Delta \bar{G}_B^O + X_{Fe}^{SP} X_{Fe^{3+}}^{SP} \Delta \bar{G}_C^O \quad (13)$$

$$\text{avec } \Delta \bar{G}_B^O = 20460 - 2,09 T \quad (14)$$

d'après les données expérimentales de Engi (1978), et

$$\Delta \bar{G}_C^O = 10350 - 1,74 T \quad (J) \quad (15)$$

tiré des données de Robie et al. (1978).

La relation d'équilibre (2) s'écrit donc :

$$RT \ln K_D = -\Delta \bar{G}_A^O - (1-2X_{Mg}^{O1})(3760+13P) + (20460-2,09T)X_{Cr}^{SP} + (10150-1,74T)X_{Fe^{3+}}^{SP} \quad (16)$$

les expériences de Engi entre 650°C et 800°C servant à calculer  $\Delta \bar{G}_A^O$  :

$$\Delta \bar{G}_A^O = -5940 + 4,18 T - 28 (P-1) \quad (17)$$

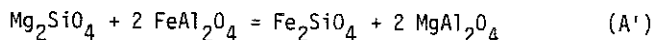
d'où on tire l'équation thermométrique :

$$T = \frac{5912 + 28P - (1-2X_{Mg}^{O1})(3760+13P) + 20460X_{Cr}^{SP} + 10150X_{Fe^{3+}}^{SP}}{8,3144 \ln K_D + 4,18 + 2,09X_{Cr}^{SP} + 1,74X_{Fe^{3+}}^{SP}} \quad (18)$$

Cette calibration géothermométrique semble fournir des températures compatibles avec les estimations tirées d'autres géothermomètres dans divers nodules de lherzolite à spinelle-grenat, équilibrés vers 900°-1000°C (tableau 2). Cependant appliquée aux lherzolites à spinelle de complexes ultramafiques, elle conduit à des températures très faibles, souvent inférieures à 600°C, incompatibles avec les données expérimentales sur de telles paragenèses et vraisemblablement bien en-dessous de la température de blocage des échanges Fe-Mg par interdiffusion entre olivine et spinelle.

#### c- Calibration de Lehmann (1981)

Cet auteur a réalisé une série d'expériences sur l'équilibrage en subsolidus du couple olivine-spinelle et en a tiré notamment une calibration géothermométrique. Il exprime l'équilibre d'échange Fe-Mg entre ces deux phases par la relation :



Le calcul des activités des constituants dans l'olivine est tiré directement des résultats de Nafziger et Muan (1967) :

$$\ln^{Yol}_{Mg_2SiO_4} = \frac{914+3,66P}{T} (1-X_{Mg}^{O1})^2 \quad (19)$$



Les activités des constituants spinelle sont celles proposées par Vannier (1977) dont le modèle tient compte des éventuelles structures "inverses" dans le système  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) (\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+})_2 \text{O}_4$ . Les enthalpies libres des réactions (B) et (C) ont été exprimées par Vannier à partir des données thermodynamiques de Robie et Walbaum (1968), et de Barin et Knacke (1973) :

$$\Delta G_B^0 = 1126 + 6,57 P \text{ (kcal)} \quad (20)$$

$$\Delta G_C^0 = 1759 + 10,64 P \text{ (kcal)} \quad (21)$$

Lehmann a ajouté dans l'expression de ces activités un terme d'interaction pour le couplage  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg, mis en évidence lors des expériences.

L'enthalpie libre de la réaction (A') a été calculée grâce à ses expériences réalisées à 1100°C et 1200°C, en utilisant les modèles d'activité précédents :

$$\Delta G_{(A')}^0 = 10276 - 2,96 T \quad (22)$$

la valeur proposée pour  $T = 1100^\circ\text{C}$  étant entachée d'erreurs car aucun des assemblages recuits à cette température n'a atteint l'équilibre. On est conduit à l'équation thermométrique suivante :

$$T = \{2585,5 + (2X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}} - 1)(457 + 1,83P) + (1126 + 6,57P)X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}} + (1759 + 10,64P)X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}} + 1636(X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{Sp}} - X_{\text{Mg}}^{\text{Sp}})\} / (0,745 + \ln K_D) \quad (23)$$

Ce géothermomètre a été utilisé sur des paragenèses ultramafiques liées à des chromites et à des enclaves péridotitiques de basaltes alcalins. Dans ce dernier cas, les températures calculées paraissent généralement plus élevées que la plupart des estimations obtenues par d'autres géothermomètres (tableau 2). Par ailleurs, les températures calculées sur les couples olivine-spinelle des péridotites de Lherz et Freychinède (Ariège), dont les compositions chimiques globales couvrent tout le champ de variations des péridotites des enclaves volcaniques (Conquéré et Fabriès, 1983), montrent une corrélation surprenante avec la composition de l'olivine (fig.5), à laquelle est corrélée la teneur en Cr du spinelle. Pour les mêmes raisons énoncées au sujet du géothermomètre de Roeder et al. (1979), les valeurs fournies par ce thermomètre, qui s'étalent sur plus de 400°C pour ce gisement, ne paraissent pas dignes de confiance.

### 3 - Calibration de Sack (1982)

Très récemment Sack (1982) vient de publier des relations activité-composition, qualifiées de "provisaires", pour les spinelles dans le système  $\text{FeO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Elles sont établies sur la base de 5 constituants "fictifs", prenant en compte la distribution "normale" et "inver-

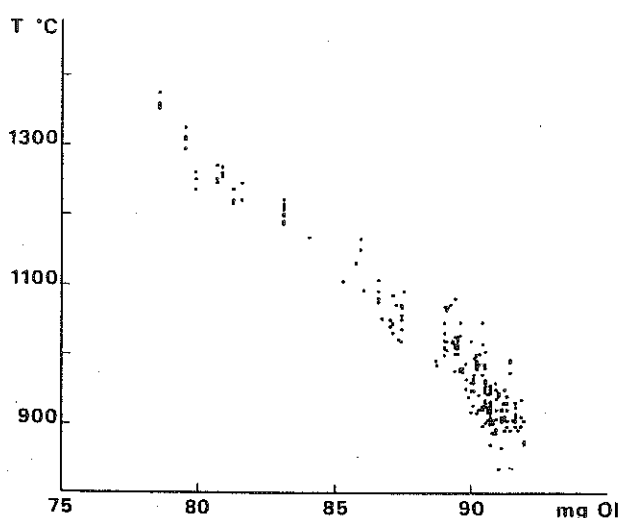


Figure 5 : Variation des températures Ol/Sp calculées avec le géothermomètre de Lehmann (1981) en fonction de  $X_{Mg}^{Ol}$ , dans les péridotites de Lherz et de Freychinède. (Conquéré et Fabriès, 1983).

se" des cations : 1- $FeAl_2O_4$  ; 2- $MgAl_2O_4$  ; 3- $FeCr_2O_4$  ; 4- $Fe(Fe,Ti)_2O_4$  ; 5- $Fe^{3+}(Fe^{2+},Fe^{3+})_2O_4$ . La distribution de  $Mg^{2+}$  et de  $Fe^{2+}$  est supposée équiprobable (parfaitement aléatoire) entre les sites tétraédriques et octaédriques. Les fractions molaires de chacun des constituants fictifs s'écrivent alors en fonction de ces remplissages de sites structuraux :

$$X_2 = X_{Mg}^{Tét} + 2 X_{Mg}^{Oct}$$

$$X_3 = X_{Cr}^{Oct}$$

$$X_4 = 2 X_{Ti}^{Oct}$$

$$X_5 = X_{Fe^{3+}}^{Tét}$$

$$\text{et } X_1 = 1 - X_{Cr}^{Oct} - 2 X_{Ti}^{Oct} - X_{Mg}^{Tét} - 2 X_{Mg}^{Oct} - X_{Fe^{3+}}^{Tét}$$

Les expressions de chaque activité de pole spinelle repose sur un modèle de type Temkin pour l'entropie de configuration ( $\bar{S}_{Conf} = -R \sum_i X_i \ln X_i$ ), combinée à un développement en série du 3e degré (Taylor) pour décrire l'enthalpie libre de mélange. Par ailleurs les interactions non-idéales dues seulement au mélange de  $Fe^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  dans un site donné sont négligeables en comparaison des autres contributions au mélange non-idéal.

a- Système sans TiO<sub>2</sub>

Pour un système restreint sans TiO<sub>2</sub>, qui nous intéresse plus particulièrement ici en vue de la comparaison avec les autres calibrations préconisées pour les roches ultramafiques, deux types de termes décrivent le mélange non-idéal : (1) des termes d'échanges réciproques (solutions réciproques) (voir Wood et Nickolls, 1978), qui représentent les enthalpies pour les réactions du type (B) ou (C), soit entre les poles Fe-Mg le long du joint FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et les poles le long des joints FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\Delta\bar{G}_{23}^0 \equiv \Delta\bar{G}_B^0$ ) et Fe<sup>3+</sup>(Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sup>3+</sup>(Mg, Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\Delta\bar{G}_{25}^0 \equiv \Delta\bar{G}_C^0$ ).

(2) des paramètres de Margules pour les solutions binaires asymétriques qui décrivent le mélange sur les joints FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sup>3+</sup>(Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sup>3+</sup>(Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ("ΣM") ;

$$\text{d'où } RT \ln \frac{Y_{MgAl_2O_4}^{YSP}}{Y_{FeAl_2O_4}^{YSP}} = (1-X_2)X_3\Delta\bar{G}_B^0 + (1-X_2)X_5\Delta\bar{G}_C^0 + \text{"ΣM"} \quad (24a)$$

$$RT \ln \frac{Y_{FeAl_2O_4}^{YSP}}{Y_{FeCr_2O_4}^{YSP}} = -X_2X_3\Delta\bar{G}_B^0 - X_2X_5\Delta\bar{G}_C^0 + \text{"ΣM"} \quad (24b)$$

$$\text{avec "ΣM"} = \{W_{31} + 2(W_{13} - W_{31})(1-X_3)\}(X_3)^2 + \{W_{51} + 2(W_{15} - W_{51})(1-X_5)\}(X_5)^2 - (W_{53} - W_{13} - W_{51})X_3X_5 \quad (25)$$

En reportant ces valeurs (24) dans l'équation d'équilibre (2), on obtient une relation du type :

$$RT \ln K_D = -\Delta G_A^0 + \frac{1}{2} RT \ln \frac{Y_{Fe_2SiO_4}^{ol}}{Y_{Mg_2SiO_4}^{ol}} + X_{Cr}^{SP} \Delta\bar{G}_B^0 + X_{Fe^{3+}}^{SP} \Delta\bar{G}_C^0 \quad (26)$$

En première approximation, Sack a déduit des estimations de  $\Delta G_A^0$ ,  $\Delta\bar{G}_B^0$  et  $\Delta\bar{G}_C^0$  des données et des calibrations de Evans et Frost (1975), Medaris (1975), Frey et Prinz (1978), Hoffmann et Walker (1978), Engi et Evans (1980), Rawson et Irvine (1981), soit :

$$-\Delta G_A^0 = 1096,6 - 0,516 T \quad (\text{cal}) \quad (27)$$

$$\Delta\bar{G}_B^0 = 9490 - 3,92 T \quad (\text{cal}) \quad (28)$$

$$\Delta\bar{G}_C^0 = 7200 - 1,3 T \quad (\text{cal}) \quad (29)$$

Pour les coefficients d'activité des constituants de l'olivine, il choisit le modèle de solution asymétrique formulé par Wood et Kleppa (1981) :

$$Rt \ln \gamma_{Fe_2SiO_4}^{ol} = \{w_{Fe}^{ol} + 2x_{Fe}^{ol}(w_{Mg} - w_{Fe})\}(1-x_{Fe})^2$$

avec  $w_{Fe}^{ol} = 2000$  cal et  $w_{Mg}^{ol} = 1000$  cal

$$\text{d'où on tire : } \frac{\gamma_{Fe_2SiO_4}^{ol}}{\gamma_{Mg_2SiO_4}^{ol}} = 1000 \{ (1+2x_{Fe}^{ol})(1-2x_{Fe}^{ol}) + (x_{Fe}^{ol})^2 \} \quad (31)$$

En reportant ses différentes estimations thermodynamiques dans l'équation (26), on obtient une équation thermométrique :

$$T = \frac{1096,6 + 9490 x_{Cr}^{SP} + 7200 x_{Fe}^{SP} + 1000 \{ (1-2x_{Fe}^{ol})(1+2x_{Fe}^{ol}) + (x_{Fe}^{ol})^2 \}}{1,987 \ln K_D + 0,516 + 3,92 x_{Cr}^{SP} + 1,3 x_{Fe}^{SP}} \quad (32)$$

Les températures obtenues avec cette calibration sur les paragenèses de péridotite à spinelle (fig.1c) sont du même ordre, légèrement plus élevées de 30° à 50°C, que celles fournies par les géothermomètres de Fabriès (1979) ou de Engi (1978).

#### b- Système contenant TiO<sub>2</sub>

Sack a modélisé également les relations activité-composition pour les spinelles contenant des teneurs appréciables de constituant ulvöspinelle. L'équation d'équilibre de l'échange Fe-Mg entre olivine et spinelle s'écrit dans ce cas

$$RT \ln K_D = -\Delta G_A^0 + \frac{1}{2} RT \ln \frac{\gamma_{Fe_2SiO_4}^{ol}}{\gamma_{Mg_2SiO_4}^{ol}} + x_3 \Delta \bar{G}_B^0 + x_5 \Delta \bar{G}_C^0 + x_4 \Delta \bar{G}_D^0 + x_4 (1-x_4) \Delta W \quad (33)$$

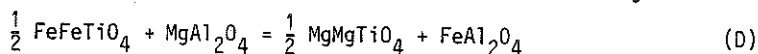
$$\text{où } K_D = \{ (1-x_2+x_4)/x_2 \} \cdot \{ x_{Mg}^{ol}/x_{Fe}^{ol} \} \quad (34)$$

$$\Delta W = (w_{14} - w_{41}) - (w_{24} - w_{42}) \quad (35)$$

pour les joints  $FeAl_2O_4$ - $Fe_2TiO_4$  et  $MgAl_2O_4$ - $Mg_2TiO_4$  respectivement,

$$\text{et } \Delta \bar{G}_D^0 = \frac{1}{2} \mu_{MgMgTiO_4}^0 + \mu_{FeAl_2O_4}^0 - \frac{1}{2} \mu_{FeFeTiO_4}^0 - \mu_{MgAl_2O_4}^0 \quad (36)$$

variation d'enthalpie libre standard pour la réaction d'échange :



Les valeurs de  $\Delta W$  et de  $\Delta G_D^0$  ont été estimées par Sack à partir des données expérimentales de Rawson et Irvine (1981) et des résultats de 40 expériences d'échange Fe-Mg entre olivines et spinelles dans des liquides silicatés de compositions basanitique à uganditique, entre 1092° et 1300°C et  $fO_2 \approx QFM$ . Soit :

$$\Delta W = 1800 \text{ cal}$$

$$\text{et } \Delta G_D^0 = 5300 \text{ cal}$$

d'où on tire l'équation thermométrique :

$$T = \frac{1096,6 + 9490X_3 + 7200X_5 + 5300X_4 + 1800(1-X_4)X_4 + 1000\{(1-2X_{Fe}^{ol})(1+2X_{Fe}^{ol}) + (X_{Fe}^{ol})^2\}}{1,9871 \ln K_D + 0,516 + 3,92X_3 + 1,3X_5} \quad (37)$$

Ce géothermomètre semble susceptible d'être utilisé avec efficacité dans le domaine de composition utilisé pour sa calibration. En dehors de cet intervalle, son application est incertaine car il ne tient pas compte entièrement des relations d'ordre-désordre dans les spinelles de ce type.

#### 4 - Conclusions

Le nombre relativement élevé des calibrations du géothermomètre olivine-spinelle révèle en fait les incertitudes qui subsistent encore sur les données thermodynamiques et les relations activité-composition, notamment pour le spinelle. Certaines d'entre elles montrent des dérives importantes des températures calculées, en fonction de la composition des phases composant la paragenèse étudiée ; c'est le cas du géothermomètre de Roeder et al. (1979) ou de Lehmann (1981). Par ailleurs il est intéressant de comparer les températures fournies par ces différents géothermomètres avec des expériences d'échange Fe-Mg entre olivine et spinelle, non utilisées dans la calibration (Tableau 1). D'une manière générale, pour les expériences à 1200°C (ou températures voisines), les températures obtenues avec les géothermomètres de Roeder et al., et de Lehmann sont nettement plus élevées que les valeurs expérimentales ; argument supplémentaire pour mettre en doute la confiance à leur accorder. La calibration de O'Neill (1981) conduit à des températures au contraire trop faibles, parfois de plus de 200°C. Les températures calculées avec les autres calibrations, dans leur domaine d'application respectif, sont généralement en accord avec les données expérimentales. D'autre part dans les lherzolites à spinelle-grenat des nodules (Tableau 2), ces températures Ol-Sp concordent avec les températures fournies par d'autres géothermomètres : Opx-Cpx (Wells, 1977) ; Gt-Cpx (Ellis et Green, 1979) ; Gt-Ol (O'Neill et Wood, 1979).

	T exp. (°C)	$X_{Cr}^{Sp}$	Roeder	Fabriès	O'Neill	Lehmann	Sack
Roeder et al., 1979							
Bu	1200	0,528	1217	1226	973	1311	1180
"	"	0,521	1260	1205	1024	1323	1203
Rh	"	0,528	1183	1265	917	1355	1160
"	"	0,540	1128	1177	912	1329	1132
Bi	"	0,340	1386	1245	1032	1306	1245
"	"	0,339	1417	1270	1054	1322	1267
Ji BDR	"	0,609	1234	1159	1072	1321	1206
Ji ND	"	0,572	1187	1166	986	1249	1169
Mori, 1977							
2L	1200	0,218	1455	1202	1086	1297	1280
Green et al., 1972							
14 310	1230	0,170	1460	1174	1005	1458	1268
Fisk et Bence, 1980							
29	1205	0,371	1342	1191	1017	1255	1231
24	1200	0,335	1398	1229	1009	1338	1250
13	1230	0,410	1426	1240	1119	1355	1288
22	1230	0,350	1328	1309	927	1214	1207
6	1250	0,442	1471	1254	1156	1323	1310
8	1250	0,400	1633	1308	1106	1452	1279
15	1250	0,392	1307	1163	1013	1244	1215
Mysen et Boettcher, 1975							
B1	850	0,098	1049	845	693	1086	861
B2	840	0,093	1164	930	768	1098	934
B3	920	0,096	1112	908	775	1067	949
D	900	0,029	1134	931	676	1174	906

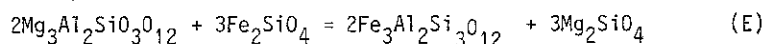
Tableau I : Températures calculées sur des paires olivine-spinelle de diverses expériences par différents géothermomètres.

### III - GEOTHERMOMETRIE OLIVINE-GRENAT

La potentialité géothermométrique du partage Fe-Mg entre olivine et grenat a retenu l'attention des pétrographes depuis le développement intensif des recherches sur les enclaves péridotitiques des kimberlites et des basaltes alcalins. Bien que O'Hara et Mercy (1963) aient déjà souligné l'influence remarquable de la composition sur ce coefficient de distribution, Ahrens (1972) traite ce problème d'échange suivant un modèle de solution idéale pour l'olivine et le grenat. Puis Kasawaki et Matsui (1977) publient les premières expériences sur cet échange, réalisées à 50 kbar et 1100°C dans un système dépourvu de Ca ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ ) et en tirent une première approximation des valeurs pour les énergies d'excès des solutions solides d'olivine et de grenat. Sur la base d'expériences dans le même système, entre 20 et 50 kbar, Kawasaki (1979) déduit ensuite une calibration géothermométrique, qu'il applique aux péridotites à grenat du Lesotho. En même temps, O'Neill et Wood (1979) réalisent une série d'expériences sur la distribution Fe-Mg entre grenat et olivine à 30 kbar et de 900°C à 1400°C, pour des compositions avec et sans calcium, et établissent un géothermomètre qui fait l'objet de l'exposé suivant.

#### 1 - Géothermomètre de O'Neill et Wood (1979)

Le partage Fe-Mg entre grenat et olivine coexistants peut être représenté par la réaction d'échange



pour laquelle la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_E = \frac{(a_{\text{Fo}}^{\text{ol}})^3 \cdot (a_{\text{alm}}^{\text{gt}})^2}{(a_{\text{Fa}}^{\text{ol}})^3 \cdot (a_{\text{pyr}}^{\text{gt}})^2} \quad (38)$$

On peut définir également un coefficient de partage :

$$K_D = \frac{x_{\text{Fe}}^{\text{gt}} \cdot x_{\text{Mg}}^{\text{ol}}}{x_{\text{Mg}}^{\text{gt}} \cdot x_{\text{Fe}}^{\text{ol}}} \quad (39)$$

Les résultats des deux types d'expériences réalisées par O'Neill et Wood (1979), synthèses et expériences renversées, démontrent que  $K_D$  dépend fortement à la fois de la température et de la composition, notamment du rapport Fe/Mg et de la teneur en Ca du grenat. Par exemple à 1000°C et 30 kbar,  $K_D$  varie de 1,2 dans les compositions très riches en fer à 1,9 pour les termes magnésiens de la série ; dans les compositions magnésiennes à 1000°C,  $K_D$  aug-

mente de 1,9 à 2,5 environ quand la fraction molaire de Ca dans le grenat augmente de 0 à 0,3 (fig.6)

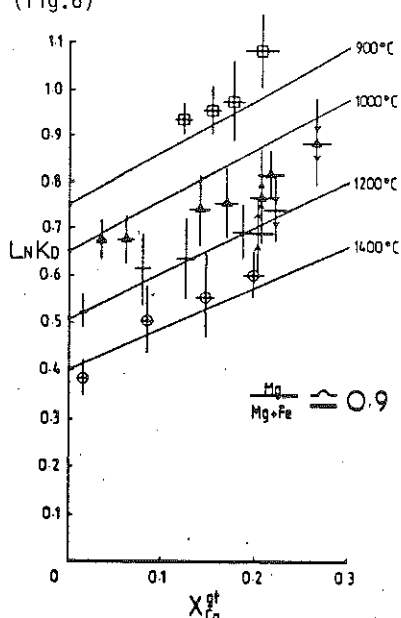


Figure 6 : Influence de la teneur en Ca du grenat sur  $K_D$  (grenat-olivine), à 30 kbar (O'Neill et Wood, 1979). Carré : 900°C ; triangle : 1000°C ; point : 1200°C ; cercle : 1400°C.  $Mg/(Mg+Fe) \approx 0,9$  dans les mélanges de départ pour ces expériences.

A l'équilibre on peut écrire :

$$K_E^{1/6} = K_D \left( \frac{\gamma_{Fe}^{gt} \cdot \gamma_{Mg}^{ol}}{\gamma_{Mg}^{gt} \cdot \gamma_{Fe}^{ol}} \right) \quad (40)$$

$$RT \ln K_D = -\frac{1}{6} \Delta G_E^0 - RT \ln \left( \frac{\gamma_{Mg}^{ol}}{\gamma_{Fe}^{ol}} \right) + RT \ln \left( \frac{\gamma_{Mg}^{gt}}{\gamma_{Fe}^{gt}} \right). \quad (41)$$

La relation activité-composition s'exprime de façon satisfaisante par un modèle de solution régulière symétrique, soit :

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{Mg}^{ol} &= w_{FeMg}^{ol} (x_{Fe}^{ol})^2 \\ RT \ln \gamma_{Fe}^{ol} &= w_{FeMg}^{ol} (x_{Mg}^{ol})^2 \end{aligned} \quad (42)$$

ou  $w_{FeMg}^{ol}$  est compris probablement entre 0 et 3 kcal à  $T > 800^\circ\text{C}$  (Kawasaki et Matsui, 1977).



Pour le grenat, si un tel modèle symétrique peut décrire la solution binaire pyrope-almandin (Kawasaki et Matsui, 1977), ce modèle est insuffisant pour les grenats contenant du calcium, qui s'en écartent fortement entre 900° et 1100°C (Newton et al., 1977 ; Cressey et al., 1978). Pour ces raisons, O'Neill et Wood (1979) ont utilisé les données expérimentales pour estimer les paramètres de mélange par régression linéaire multiple, en adoptant un modèle de solution symétrique pour l'olivine et un modèle asymétrique pour le grenat. Ils ont trouvé cependant qu'un modèle symétrique est satisfaisant, dans la fourchette de l'erreur expérimentale, pour ajuster les paramètres de mélange dans les solutions solides de grenat pour lesquelles  $x_{Ca}^{gt} < 0,3$ . L'utilisation de modèles plus complexes n'améliore donc pas sensiblement l'ajustement aux données ; aussi est-il préférable de retenir le modèle qui fait intervenir un moins grand nombre de variables, soit une solution ternaire symétrique :

$$\begin{aligned}
 RT \ln y_{Fe}^{gt} &= (x_{Mg}^{gt})^2 w_{FeMg}^{gt} + (x_{Ca}^{gt})^2 w_{FeCa}^{gt} + x_{Mg}^{gt} x_{Ca}^{gt} (w_{FeMg}^{gt} + w_{CaFe}^{gt} - w_{CaMg}^{gt}) \\
 RT \ln y_{Mg}^{gt} &= (x_{Fe}^{gt})^2 w_{FeMg}^{gt} + (x_{Ca}^{gt})^2 w_{CaMg}^{gt} + x_{Fe}^{gt} x_{Ca}^{gt} (w_{FeMg}^{gt} + w_{CaMg}^{gt} - w_{CaFe}^{gt}) \quad (43)
 \end{aligned}$$

L'équation (41) s'écrit en y reportant les expressions (42) et (43) :

$$\begin{aligned}
 RT \ln K_D &= - \frac{\Delta H_E^0}{6} + \frac{T \Delta S_E^0}{6} + (x_{Mg}^{ol} - x_{Fe}^{ol}) w_{FeMg}^{ol} - (x_{Mg}^{gt} - x_{Fe}^{gt}) w_{FeMg}^{gt} \\
 &\quad + x_{Ca}^{gt} (w_{CaMg}^{gt} - w_{CaFe}^{gt}) \quad (44)
 \end{aligned}$$

La régression des données expérimentales entre 900°C et 1400°C, à 30 kbar (72 données) permet d'estimer les variations d'enthalpie et d'entropie de la réaction (E) :

$$\begin{aligned}
 \Delta H_E^0 \text{ (30 kbar)} &= - 10750 \text{ cal } (\pm 810) \\
 \Delta S_E^0 &= - 4,26 \text{ cal } \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} (\pm 0,52)
 \end{aligned}$$

Les valeurs absolues des paramètres d'interaction  $W_{ij}$  déduites de ces régressions présentent une incertitude considérable. Cependant  $K_D$  dépend fortement de leurs différences et ces différences sont assez bien cernées (encadrées) :

$$\begin{aligned}
 w_{FeMg}^{ol} - w_{FeMg}^{gt} &\approx 800 \text{ cal } \cdot \text{mol}^{-1} \\
 w_{CaMg}^{gt} - w_{CaFe}^{gt} &\approx 2670 \text{ cal } \cdot \text{mol}^{-1} (\pm 201)
 \end{aligned}$$

d'où  $w_{FeMg}^{ol} = 990 \text{ cal.mol}^{-1} (\pm 207)$

$w_{FeMg}^{gt} = 195 \text{ cal.mol}^{-1} (\pm 215)$

On en tire l'équation thermométrique, à 30 kbar :

$$T = \frac{902 + 498(1 - 2x_{Fe}^{ol}) - 98(x_{Mg}^{gt} - x_{Fe}^{gt}) + 1347x_{Ca}^{gt}}{\ln K_D + 0,357} \quad (45)$$

Cependant la réaction d'échange (E) dépend assez fortement de la pression, en raison de la valeur relativement élevée de  $\Delta V^O$ , qui est de  $-3,69 \text{ cm}^3$  ( $-88 \text{ cal.kbar}^{-1}$ ) à  $278^\circ\text{K}$  et 1 atm. L'influence de la pression sur la constante d'équilibre étant donnée par :

$$\left(\frac{\partial \ln K_E}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta V_E^O}{RT} \quad (46)$$

il faut connaître la variation du volume en fonction de la pression et de la température pour pouvoir intégrer la relation (46) et calculer ensuite la température à une pression autre que 30 kbar. O'Neill et Wood (1979) ont établi une telle relation, appelée "DV", qui prend en compte l'expansion thermique et la compressibilité des 4 phases :

$$\begin{aligned} DV = & -462,5\{1,019 + (T-1073)(2,87 \times 10^{-5})\} \cdot (P - 2,63 \times 10^{-4}P^2 - 29,76) \\ & - 262,4\{1,0292 + (T-1073)(4,5 \times 10^{-5})\} \cdot (P - 3,9 \times 10^{-4}P^2 - 29,65) \\ & + 454\{1,020 + (T-1073)(2,84 \times 10^{-5})\} \cdot (P - 2,36 \times 10^{-4}P^2 - 29,79) \\ & + 27,83\{1,0234 + (T-1073)(2,3 \times 10^{-5})\} \cdot (P - 4,5 \times 10^{-4}P^2 - 29,6) \end{aligned} \quad (47)$$

Les 4 termes correspondent aux expressions des volumes des constituants almandin, forstérite, pyrope et fayalite respectivement. D'où l'équation thermométrique générale :

$$T = \frac{902 + DV + (1 - 2x_{Fe}^{ol})\{498 + 1,51(P-30)\} - 98(x_{Mg}^{gt} - x_{Fe}^{gt}) + 1347x_{Ca}^{gt}}{\ln K_D + 0,357} \quad (48)$$

Comme DV comprend T, mais est petit, cette équation (48) peut être résolue à P autre que 30 kbar en estimant une valeur de T à cette pression P, puis en résolvant pour une nouvelle valeur de T par itération. Pour une valeur fixée de  $K_D$ , l'influence de P augmente la température calculée de 3 à  $6^\circ\text{C}$  par kbar.

Ce géothermomètre est le plus sensible dans les domaines de température et de composition où  $K_D$  est nettement supérieur à 1. C'est justement le cas des paragenèses de péridotites à grenat au-dessous de 1300°C, pour lesquelles le géothermomètre fournit des températures s'écartant de moins de 60°C des valeurs expérimentales correspondantes. Les compositions riches en fer à toute température et les compositions magnésiennes à des températures nettement supérieures à 1300°C, pour des pressions voisines de 30 kbar, ne permettent pas une utilisation fiable de ce géothermomètre Gt-Ol. Bien que la comparaison avec d'autres géothermomètres n'apporte pas en soi la démonstration de sa validité, une concordance acceptable des températures obtenues avec ce géothermomètre et le géothermomètre Opx-Cpx de Wells (1977) est avancée par les auteurs sur diverses péridotites à grenat (tableau II et III). Une certaine complémentarité entre les deux apparaît même, le premier étant plus sensible aux températures basses, où  $K_D$  est grand, et le second plus sensible aux hautes températures, (>1100°C), sauf si la pression est considérablement supérieure à 30 kbar (voir discussion in Carswell et Gibb, 1980).

## 2 - Géothermomètre de Kawasaki (1979)

De son côté, Kawasaki (1979) propose une calibration thermométrique de la réaction d'échange (E), sur la base de ses propres expériences réalisées entre 20 et 50 kbar et 1000-1300°C, combinées à des données antérieures (Kawasaki et Matsui, 1977). Il adopte les mêmes modèles de solutions régulières que la calibration précédente, pour exprimer les activités de l'olivine et du grenat. Il propose les valeurs suivantes pour les paramètres d'interaction :

$$W_{\text{FeMg}}^{\text{Ol}} = 2700 + 1,56P \text{ (kbar)} \quad (\text{cal})$$

$$W_{\text{FeMg}}^{\text{Gt}} = 2120 \text{ (cal)}$$

et  $W_{\text{CaMg}}^{\text{Gt}} - W_{\text{CaFe}}^{\text{Gt}} = 2700 (\pm 240) \text{ cal}$  estimé d'après les données expérimentales de Mori et Green (1978), en très bon accord avec la valeur proposée par O'Neill et Wood (1979). La variation d'enthalpie libre de la réaction (E) est obtenue par régression des valeurs expérimentales :

$$1/6 \Delta G_E^0 = -1100 (\pm 150) + 0,83 (\pm 0,11)T \quad (\text{cal.mol}^{-1})$$

$$\text{et } 1/6 \Delta V_E^0 = -14,27 \text{ cal/kbar}$$

Ces valeurs conduisent à l'équation géothermométrique :

$$T = \frac{559 + (1 - 2X_{\text{Fe}}^{\text{Ol}})(1359 + 0,785P) - 1067(X_{\text{Mg}}^{\text{Gt}} - X_{\text{Fe}}^{\text{Gt}}) + 1359X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}} + 7,18P}{\ln K_D + 0,418} \quad (49)$$

Cette équation proche de l'équation (48) conduit à des températures identiques pour les paragenèses de péridotites à grenat (tableau III).

Equations	Lesotho (e)						Malaita (f)	N.S.W. (g)
	1595	1567	1592	1570	1573	1572	3567	52/39
(1)	901	848	841	861	828	825	948	1040
(11)	952	930	931	925	918	918	915	909
(18)	933	944	887	901	870	866	808	888
(23)	1063	1048	1026	1051	1029	1053	1183	1070
(32)	1023	995	983	992	973	973	929	971
Gt-Ol(a)	882	899	889	912	840	924	1022	1335
Gt-Ol(b)	911	897	877	910	892	923	1011	1055
Gt-Cpx(c)	910	947	900	908	936	1060	937	1163
Opx-Cpx(d)	889	914	919	929	939	939	908	1058

**Tableau II :** Comparaison des divers géothermomètres Ol/Sp avec d'autres géothermomètres, sur des nodules de lherzolites à spinelle et grenat.

Equation (1) : Roeder et al., 1979 ; (12) : Fabriès, 1979 ; (18) : O'Neill, 1981 ; (23) : Lehmann, 1981 ; (32) : Sack, 1982.

(a) O'Neill et Wood, 1979 ; (b) Kawasaki, 1979 ; (c) Ellis et Green, 1979 ; (d) Wells, 1977 ; (e) Nixon et Boyd, 1973 ; (f) Nixon et Boyd, 1979 ; (g) Ferguson et Sheraton, 1979.

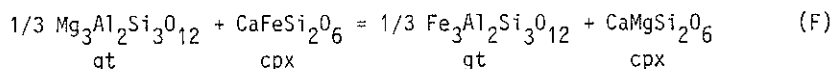
N° échantillon		a	b	c	P(kbar)
1569	G	952	928	940	30,0
1568	G	933	837	849	24,3
1917	G	978	1061	1056	43,1
1559B	G	942	992	1002	36,8
1582	S	1054	1039	1074	38,8
2001	S	1195	1380	1383	57,9
1924	S	1262	1374	1345	53,7
1925	S	1284	1359	1310	51,9
1611	S	1315	1316	1283	49,1
1566	S	1357	1370	1361	51,4
1597	S	1375	1524	1525	60,8

**Tableau III :** Comparaison des températures des nodules de péridotites à grenat dans les kimberlites du Lesotho (Nixon et Boyd, 1973). (a) géothermomètre Opx-Cpx (Wells, 1977) ; (b) géothermomètre Gt-Ol (O'Neill et Wood, 1979) ; (c) géothermomètre Gt-Ol (Kawasaki, 1979). P obtenue par le géobaromètre Opx-Gt de Wood (1974).

G : "Granular texture" ; S : Sheared texture".

## IV - GEOTHERMOMETRE GRENAT-CLINOPYROXENE

Le partage Fe/Mg entre grenat et clinopyroxene, exprimé par la réaction d'échange



présente un large intervalle de variation dans les paragenèses naturelles, le coefficient de distribution  $K_D = (x_{\text{Fe}}^{\text{gt}} \cdot x_{\text{Mg}}^{\text{cpx}}) / (x_{\text{Mg}}^{\text{gt}} \cdot x_{\text{Fe}}^{\text{cpx}})$ , variant en effet de 2 à près de 40 (Banno, 1970 ; Mysen et Heier, 1972). Ce fait, et le grand intervalle de températures et de compositions d'application aux roches contenant cette paire minérale, en font un géothermomètre potentiel très puissant.

1 - Géothermomètre de Raheim et Green (1974)

La variation de  $K_D$  en fonction de P et T a été étudiée expérimentalement par Raheim et Green (1974) sur une série de compositions basaltiques naturelles. Ils en ont conclu que la pression exerce une influence plus grande sur  $K_D$  que celle estimée préalablement par Banno (1970) à partir des données thermodynamiques pour des équilibres dans le système simple ( $\Delta V_F^0 = 2,357$  et  $1,33 \text{ cm}^3$  respectivement). D'où la relation :

$$T = \frac{3686 + 28,35 P}{\ln K_D + 2,33} \quad (50)$$

Cependant les expériences de Wood (1976) montrent clairement, quelques temps après, que la pression a un effet moins fort sur  $K_D$  que le préconisaient les auteurs précédents, et révèlent en outre l'influence non négligeable de la teneur en Ca du grenat sur le partage Fe/Mg entre ces deux minéraux. De même, Mori et Green (1978), dans leur étude expérimentale des équilibres de phases dans des compositions ultramafiques synthétiques et dans des mélanges de minéraux naturels, ne purent déceler d'effet significatif de la pression sur la valeur de  $K_D$  entre 30 et 40 kbar. Ces auteurs formulent alors une nouvelle calibration, très simple, applicable uniquement aux paragenèses de péridotite à grenat, à 30 kbar :  $T = 2800 / (\ln K_D + 1,19)$  (51)

L'année 1979 a vu la publication de trois nouvelles calibrations du géothermomètre Gt-Cpx, deux sur la base des données thermodynamiques disponibles pour exprimer les modèles de solution, la troisième à partir de nouvelles expériences d'échange.

2 - Géothermomètre de Ganguly (1979)

Ainsi Ganguly (1979) a confronté toutes les données disponibles sur les paramètres thermodynamiques pour les solutions solides de grenat et de clinopyroxène, avec les données expérimentales existantes. Adoptant un modèle de

solution régulière symétrique et restreignant le système aux clinopyroxènes pauvres en Na, en raison du peu de connaissance sur les paramètres d'interaction dans les solutions solides à jadéite, il tire par régression les expressions de  $K_D$  en fonction de T et des teneurs en Ca et Mn du grenat :

$$\text{pour } T \geq 1333^\circ\text{K} (1066^\circ\text{C}) \quad T = \frac{4100 + 11,07P + 1587X_{\text{Ca}}^{\text{gt}} + 1308X_{\text{Mn}}^{\text{gt}}}{\ln K_D + 2,40} \quad (52)$$

$$\text{pour } T \leq 1333^\circ\text{K} \quad T = \frac{4801 + 11,07P + 1587X_{\text{Ca}}^{\text{gt}} + 1308X_{\text{Mn}}^{\text{gt}}}{\ln K_D + 2,93} \quad (53)$$

### 3 - Géothermomètre de Saxena (1979)

De la même façon, Saxena (1979) a étendu ce type d'approche pour prendre en compte également l'influence de la présence de Na dans le clinopyroxène sur la valeur de  $K_D$ . Il adopte un modèle de solution asymétrique qui le conduit à l'équation thermométrique :

$$T = \frac{8288 + 27,6P + Q_1^{\text{gt}} - Q_2^{\text{cpx}}}{1,987 \ln K_D + 2,4083} \quad (54)$$

$$\text{avec } Q_1^{\text{gt}} = 2710(X_{\text{Fe}} - X_{\text{Mg}}) + 3150X_{\text{Ca}} + 2600X_{\text{Mn}}$$

$$\begin{aligned} Q_2^{\text{cpx}} = & -6594\{X_{\text{Fe}}(X_{\text{Fe}} - 2X_{\text{Mg}})\} - 12762\{X_{\text{Fe}} - X_{\text{Mg}}(1 - X_{\text{Fe}})\} \\ & - 11281\{X_{\text{Ca}}(1 - X_{\text{Al}}) - 2X_{\text{Mg}}X_{\text{Ca}}\} + 6137\{X_{\text{Ca}}(2X_{\text{Mg}} + X_{\text{Al}})\} \\ & + 35791\{X_{\text{Al}}(1 - 2X_{\text{Mg}})\} + 25409(X_{\text{Ca}})^2 \\ & - 55137\{X_{\text{Ca}}(X_{\text{Mg}} - X_{\text{Fe}})\} - 11338\{X_{\text{Al}}(X_{\text{Mg}} - X_{\text{Fe}})\} \end{aligned}$$

### 4 - Géothermomètre de Ellis et Green (1979)

Ellis et Green (1979) ont réalisé une série d'expériences, entre 24 et 30 kbar, 750°-1300°C, sur des compositions basaltiques et des compositions dans le système simple  $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Ces résultats expérimentaux démontrent d'une part que la calibration de Raheim et Green (1974) surestime l'influence de la pression sur  $K_D$ , d'autre part que  $K_D$  dépend de façon évidente de la teneur en Ca du grenat (fig.7), et est apparemment indépendant du rapport  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$  du clinopyroxène et du grenat. L'effet de Ca sur

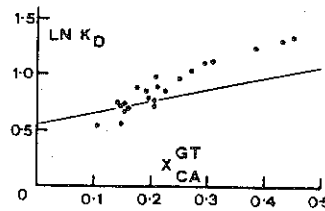


Figure 7 : Variation de  $\ln K_D$  (grenat-clinopyroxène) en fonction de  $X_{Ca}^{gt}$ , déterminée expérimentalement à 30 kbar, 1200°C. Données de Raheim et Green (1974), Mori et Green (1978), Ellis et Green (1979). La droite indique la variation suggérée par Ganguly (1979).

la valeur de  $K_D$  est en réalité dû essentiellement à une combinaison des substitutions Ca-Mg non-idéales à la fois dans le grenat et le clinopyroxène, de sorte que la variation de  $K_D$  mesurée expérimentalement en fonction de  $X_{Ca}^{gt}$  est simplement un moyen commode pour exprimer l'influence globale de tous les écarts à l'idéalité dans les deux solutions solides concernées dans cette réaction d'échange. Une calibration empirique est alors déduite de ces données expérimentales :

$$T = \frac{3104 X_{Ca}^{gt} + 3030 + 10,86P}{\ln K_D + 1,9034}$$

Ce géothermomètre est applicable aux paragenèses de péridotites à grenat et d'éclogites de compositions variées, et présente une certaine fiabilité. Le fait qu'on obtienne en effet des températures identiques pour des roches isofaciales associées, péridotites et éclogites à chimismes différents, peut être considéré comme une preuve de la potentialité géothermométrique de l'équation (55).

Krogh (1982) a repris l'ensemble des données expérimentales ( $n=69$ ) à 30 kbar et entre 600°C et 1500°C, et calcule de la même façon que Ellis et Green (1979) une équation géothermométrique voisine de la précédente :

$$T = \frac{3104 X_{Ca}^{gt} + 2443 + 10,86 P}{\ln K_D + 1,5049} \quad (56)$$

Cette équation conduit à des températures inférieures de 20 à 40°C à celles déterminées par l'équation (55), pour  $T < 1100^\circ\text{C}$ .

## 5 - Conclusion

Une étude comparative des différentes calibrations du géothermomètre Gt-Cpx a été réalisée sur des nodules de lherzolites à grenat dans les kimberlites du Lesotho (Carswell et Gibb, 1980) ; comme ces paragenèses sont

parfaitement équilibrées, les températures obtenues avec ces méthodes ont pu être comparées avec les valeurs fournies par d'autres géothermomètres (fig.8). Comme on pouvait s'y attendre, la calibration de Raheim et Green (1974) surestime les températures, surtout pour les nodules équilibrés aux températures et pressions les plus élevées ; elle s'applique mieux aux pyroxénites, à  $P \approx 10-15$  kbar et  $X_{Ca}^{gt}$  peu variable ( $\approx 0,11-0,21$ ), quoique les résultats soient dispersés (Carswell et Griffin, 1981). Ganguly (1979) surestime systématiquement les températures, souvent de plus de  $100^\circ\text{C}$ , et Saxena (1979) fournit des résultats très dispersés, souvent erratiques et anormaux ; il semble que ces deux calibrations présentent une correction insuffisante ou erronée de l'influence des compositions minérales, notamment de Ca (voir fig.7), sur la variation du  $K_D$ . Concernant les péridotites, Ellis et Green (1979) et la version corrigée de Krogh (1982), ainsi que Mori et Green (1978) fournissent les températures les plus satisfaisantes, comparables aux estimations déduites des autres géothermomètres. La calibration de Ellis et Green a actuellement la faveur des utilisateurs.

Par rapport au géothermomètre Gt-01 (voir plus haut), le géothermomètre Gt-Cpx apparaît plus sensible à la température, du fait de l'intervalle de variation plus important du  $K_D$  dans les paragenèses concernées, et moins sensible à la pression. Cependant à côté de la teneur en Ca du grenat, dont l'effet a été pris en compte par la calibration de Ellis et Green (1979), d'autres variables de composition des phases naturelles ont également une influence non négligeable et peuvent entraîner des erreurs sur les températures mesurées : les teneurs en Al et Na, la distribution Fe-Mg entre les sites M1 et M2 du clinopyroxène, ainsi que le degré d'oxydation du fer dans ce minéral. La méconnaissance du rapport  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  dans les clinopyroxènes analysés à la microsonde électronique est une source d'erreur importante. Le fait de considérer tout le fer comme  $\text{Fe}^{2+}$  a pour conséquence de surestimer les températures déduites de ce thermomètre ; le calcul de la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  par stoechiométrie et équilibre électrostatique conduit à des températures plus faibles que les précédentes, l'écart pouvant dépasser  $100^\circ\text{C}$  dans les lherzolites, et même  $300^\circ\text{C}$  dans les pyroxénites et les éclogites. Une estimation sérieuse et raisonnée du rapport  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  dans le clinopyroxène est donc nécessaire pour une bonne interprétation des mesures fournies par ce géothermomètre.



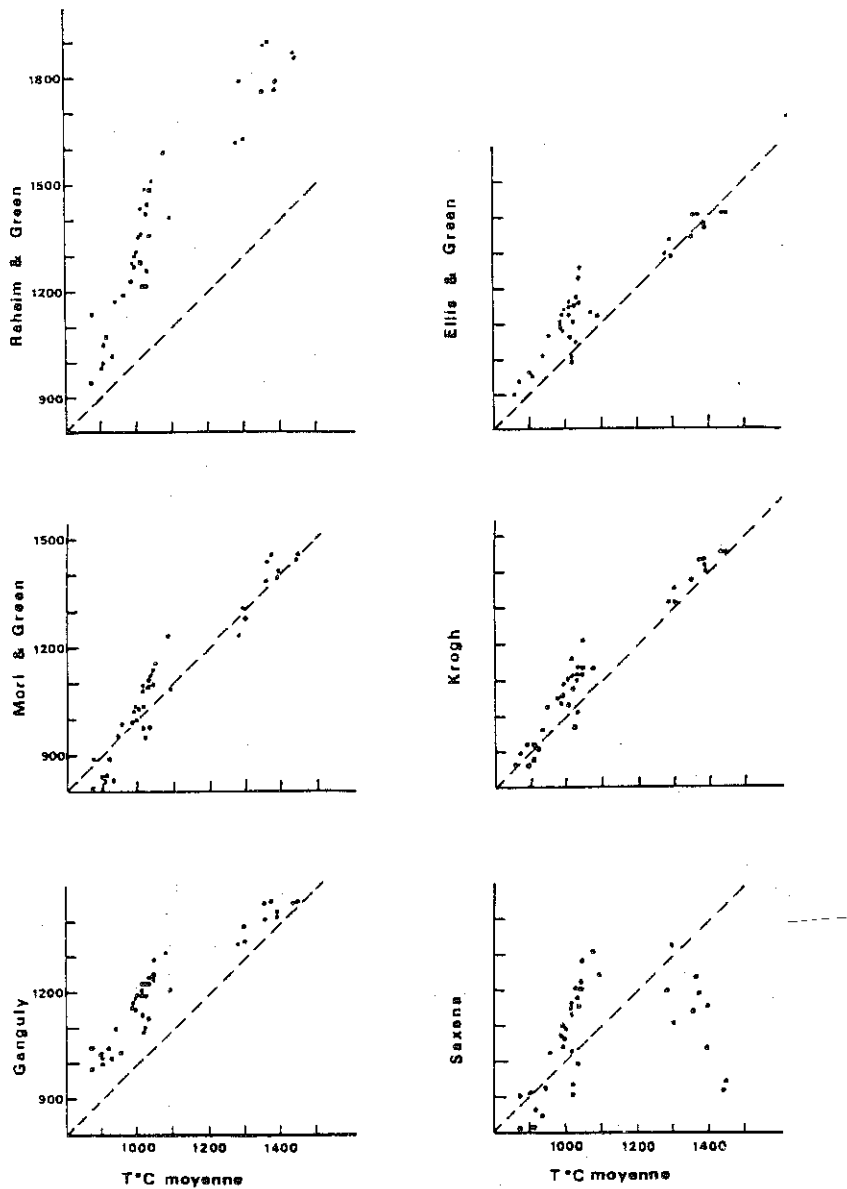


Figure 8 : Températures calculées par différents géothermomètres Gt-Cpx sur les lherzolites à grenat du Lesotho, et comparées aux températures moyennes obtenues dans cinq méthodes jugées les meilleures (Carswell et Gibb, 1980) ; Opx-Cpx (Wells, 1977 ; Mori et Green, 1978) ; Gt-Cpx (Mori et Green, 1978 ; Ellis et Green, 1979) ; Gt-Ol (O'Neill et Wood, 1979).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AHRENS T.J. (1972) The mineralogic distribution of iron in the upper mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* 5, 267-281.
- BANNO S. (1970) Classification of eclogites in terms of physical conditions of their origin. *Phys. Earth Planet. Inter.* 3, 405-421.
- BARIN I., KNACKE D. (1973) Thermochemical properties of inorganic substances. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York.
- BERGER E.T. (1981) Enclaves ultramafiques, mégacrystaux et leurs basaltes-hôtes en contexte océanique (Pacifique Sud) et continental (Massif Central français). Thèse, Doctorat d'Etat, Univ. Paris Sud-Orsay, 470 p.
- CARSWELL D.A., GIBB F.G.F. (1980) Geothermometry of garnet lherzolite nodules with special reference to those from the kimberlites of northern Lesotho. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 74, 403-416.
- CARSWELL D.A., GRIFFIN W.L. (1980) Calculation of equilibration conditions for garnet websterite nodules in african kimberlite pipes. *Tschermaks Min. Petr. Mittl.*, 28, 229-244.
- CONQUERE F., FABRIES J. (1983) Chemical disequilibrium and its thermal significance in spinel peridotites from the Lherz and Freychinède ultramafic bodies (Ariège, French Pyrénées) 3<sup>d</sup> Intern. Kimberlite Conference, Proceedings.
- CRESSEY G., SCHMID R., WOOD B.J. (1978) Thermodynamic properties of almandin-grossular garnet solid solutions. *Contrib. Mineral., Petrol.*, 67, 397-404.
- DAHL P.S. (1980) The thermal-compositional dependence of  $Fe^{2+}$ -Mg distributions between coexisting garnet and pyroxene : applications to geothermometry. *Am. Mineralogist.*, 65, 854-866.
- ELLIS D.J., GREEN D.H. (1979) An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 71, 13-22.
- ENGI M. (1978) Olivine-spinel geothermometry : an experimental study of the magnesium-iron exchange. EOS, Trans. Am. Geophys. Union 59, 401 (Abstract).
- ENGI M. (1978) Mg-Fe exchange equilibria among Al-Cr spinel, olivine, orthopyroxene, and cordierite. Ph. D. Thesis, Eidgenössische Technische Hochschule ; Zürich, Thesus 6256.
- ENGI M., EVANS B.W. (1980) A re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer : discussion. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 73, 201-203
- EVANS B.W., FROST B.R. (1975) Chrome-spinel in progressive metamorphism - a preliminary analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 959-972.

- EVANS B.W., WRIGHT T.L. (1972) Composition of liquidus chromite from the 1959 (Kilauea Iki) and 1965 (Makaopuhi) eruptions of Kilauea volcano, Hawaii. *Am. Mineralogist.*, 57, 217-230.
- FABRIES J. (1979) Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69, 329-336.
- FERGUSON J., SHERATON J.W. (1979) Petrogenesis of kimberlite rocks and associated xenoliths of southeastern Australia. in : "Proceedings of the 2nd Int. Kimberlite Conf." F.R. Boyd and H.O.A. Meyer, eds., Vol. 1 p. 140-160.
- FISK M.R., BENCE A.E. (1980) Experimental crystallization of chrom spinel in famous basalt 527-1-1. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 48, 111-123.
- FREY F.A., PRINZ M. (1978) Ultramafic inclusions from San Carlos, Arizona : petrologic and geochemical data bearing on their petrogenesis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 38, 129-176.
- FUJII T. (1977) Fe-Mg partitioning between olivine and spinel. *Carnegie Inst. Washington, Year Book* 76, 563-569.
- GANGULY J. (1979) Garnet and clinopyroxene solid solutions, and geothermometry based on Fe-Mg distribution coefficient. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1021-1029.
- GREEN D.H., RINGWOOD A.E., WARE N.G., HIBBERSON W.O. (1972) Experimental petrology and petrogenesis of Apollo 14 basalts. *Proc. Third Lunar Sci. Conf. ; Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl.* 3, 1, 197-206.
- HENRY D.J., MEDARIS L.G. (1980) Application of pyroxene and olivine-spinel geothermometers to spinel peridotites in southwestern Oregon. *Am. J. Sci.*, 280-A, 211-231.
- HENSEN B.J. (1973) Pyroxenes and garnets as geothermometers and barometers. *Carnegie Inst. Washington, Year Book* 72, pp. 527-534.
- IRVINE T.N. (1965) Chromian spinel as a petrogenetic indicator : Part 1, Theory. *Can. J. Earth Sci.*, 2, 648-672.
- JACKSON E.D. (1969) Chemical variation in co-existing chromite and olivine in chromite zones of the Stillwater Complex. in : "Magmatic Ore Deposits". H.D.B. Wilson ed., *Econ. Geol. Mon.* 4, 41-71.
- KAWASAKI T. (1979) Thermodynamic analyses on the Fe-Mg exchange equilibrium between olivine and garnet : relations of ultramafic rocks. *J. Jap. Assoc. Mineral., Petr., Econ., Geol.*, 74, 395-405.
- KAWASAKI T., MATSUI Y. (1977) Partitioning of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  between olivine and garnet. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 37, 159-166.
- KRETZ R. (1963) Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages. *J. Geol.*, 71, 773-785.

- KROGH E.J. (1982) Granat-Klinopyroksen geotermometri. En Retolkning av eksisterende eksperimentelle data.  
Norsk Geol. Forening Med., 17, 33.
- LEHMANN J. (1981) Equilibrage en subsolidus du couple olivine-spinelle. Application aux chromites de Nouvelle Calédonie.  
Thèse Doct. Ingénieur, Ecole des Mines de Paris, 291 pp.
- MEDARIS L.G. (1975) Coexisting spinel and silicates in alpine peridotites of the granulite facies.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 947-958.
- MORI T. (1977) Geothermometry of spinel lherzolites.  
Contrib. Mineral. Petrol., 59, 261-279.
- MORI T., GREEN D.H. (1978) Laboratory duplication of phase equilibria observed in natural garnet lherzolites.  
J. Geol., 86, 83-97.
- MYSEN B.O., BOETTCHER A.L. (1975) Melting of a hydrous mantle : I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide, and hydrogen.  
J. Petrology, 16, 520-548.
- MYSEN B.O., HEIER K.S. (1972) Petrogenesis of eclogites in high grade metamorphic gneisses, exemplified by the Hareidland eclogite, Western Norway.  
Contrib. Mineral. Petrol., 36, 73-94.
- NAFZIGER R.H., MUAN A. (1967) Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system  $MgO$ - $FeO$ - $SiO_2$ .  
Am. Mineral., 52, 1364-1385.
- NAVROTSKY A., KLEPPA O.J. (1967) The thermodynamics of cation distributions in simple spinels.  
J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2701-2714.
- NEWTON R.C., CHARLU T.V., KLEPPA O.J. (1977) Thermochemistry of high pressure garnets and clinopyroxenes in the system  $CaO$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ .  
Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 369-377.
- NIXON P.H., BOYD F.R. (1973) Petrogenesis of the granular and sheared ultrabasic nodule suite in kimberlites. in : "Lesotho kimberlites". P.H. Nixon ed., Lesotho National Development Corporation, p. 48-56.
- NIXON P.H., BOYD F.R. (1979) Garnet bearing lherzolites and discrete nodule suites from the Malaita alnoite, Solomon Islands, SW Pacific, and their bearing on oceanic mantle composition and geotherm. in : "Proceedings of the 2nd Int. Kimberlite Conf.". ed., F.R. Boyd, H.O.A. Meyer, vol. 2, p. 400-423.
- O'HARA M.J., MERCY E.P.L. (1963) Petrology and petrogenesis of some garnetiferous peridotites.  
Trans. R. Soc. Edinburgh, 65, 521-314.
- O'NEILL H.S.C. (1981) The transition between spinel lherzolite and garnet lherzolite, and its use as a geobarometer.  
Contrib. Mineral. Petrol., 77, 185-194.

- O'NEILL H.S.G., WOOD B.J. (1979) An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 70, 59-70.
- RÄHEIM A., GREEN D.H. (1974) Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting garnet and clinopyroxene. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 48, 179-203.
- RAMBERG H., De VORE G.W. (1951) Distribution of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in coexisting olivines and pyroxenes. *J. Geol.*, 59, 193-210.
- RAWSON S.A., IRVINE T.N. (1980) Mg-Fe<sup>2+</sup> partitioning between olivine and ferrian ulvöspinel. *Carnegie Inst. Washington Year Book* 79, 332-337.
- ROBIE R.A., HEMINGWAY B.S., FISHER J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geological Survey Bull. 1453, 456 pages.
- ROBIE R.A., WALDBAUM D.R. (1968) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K (25.0°C) and one atmosphere (1.103 bars) and at higher temperatures. U.S. Geol. Survey Bull., 1259, 256 p.
- ROEDER P.L., CAMPBELL I.H., JAMIESON H.E. (1979) A re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 68, 325-334.
- ROEDER P., CAMPBELL I.H., JAMIESON H. (1980) Comment on discussion by Engi and Evans. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 73, 205-206.
- SACK R.O. (1982) Spinel as petrogenetic indicators : activity-composition relations at low pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 79, 169-186.
- SAXENA S.K. (1979) Garnet-clinopyroxene geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 70, 229-235.
- ULMER G.C. (1964) Lattice parameters and compositions of synthetic defect spinels for the spinel solid solution series  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  -  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  -  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Geol. Soc. Am., Abstr. Ann. Meeting, Miami Beach, Florida*, 210.
- VANNIER M. (1977) Modélisation de la solution solide spinelle naturelle. *Bull. Soc. fr. Minéral. Crist.*, 100, 239-245.
- WARSHAW I., KEITH M.L. (1954) Solid solution and chromium oxide loss in part of the system  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 37, 161-168.
- WELLS P.R.A. (1977) Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* 62, 129-139.

- WILSON A.H. (1982) The geology of the Great "Dyke", Zimbabwe : the ultramafic rocks.  
J. Petrology, 23, 240-292.
- WOOD B.J. (1976) The partitioning of iron and magnesium between garnet and clinopyroxene.  
Carnegie Inst. Washington Year Book 75, 571-574.
- WOOD B.J., KLEPPA D.J. (1981) Thermochemistry of forsterite-fayalite olivine solutions.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 529-534.
- WOOD B.J., NICHOLLS J. (1978) The thermodynamic properties of reciprocal solid solutions.  
Contrib. Mineral. Petrol., 66, 389-400.

## CHAPITRE VIII

### **THERMOBAROMÉTRIE PYROXÉNIQUE. QUELQUES MÉTHODES BASÉES SUR DES RÉACTIONS DE TRANSFERT**

Jean-Claude C. MERCIER et Philippe BERTRAND

## THERMOBAROMETRIE PYROXENIQUE QUELQUES METHODES BASEES SUR DES REACTIONS DE TRANSFERT

Jean-Claude C. MERCIER et Philippe BERTRAND

De nombreuses roches auxquelles le géologue a accès, surtout parmi celles dont l'origine est la plus profonde (charnockites, périclites) se sont refroidies suffisamment rapidement lors de leur mise en place pour conserver, du moins en partie, leur paragenèse initiale et une composition peu modifiée des phases. Ceci est particulièrement remarquable dans le cas d'enclaves, fragments de roches remontés en quelques heures des zones profondes de la lithosphère par divers types de phénomènes éruptifs. Bien que certaines relations entre compositions de phases coexistantes et conditions d'équilibre aient fait l'objet d'essais de calibrations expérimentales dès 1950 (Barth, 1951; Atlas, 1952), l'inversion de ces données limitées tant en nombre qu'en qualité (problèmes cinétiques) ne livra que des méthodes géothermobarométriques frustes (O'Hara, 1967) conduisant à des résultats médiocres, voire ininterprétables. Bien que des méthodes plus satisfaisantes aient été calibrées entre temps pour les paragenèses des roches volcaniques (Lindsley, 1962; 1963; voir Maury et O'Arco, ce volume), il faut attendre la synthèse par F.R. Boyd (1973) de quelques travaux expérimentaux personnels antérieurs, accompagnée d'applications, pour voir enfin se dessiner une première méthode thermobarométrique relativement fiable applicable aux équilibres subsolidus des roches métamorphiques profondes. La teneur en calcium du clinopyroxène peu sensible à la pression était utilisée essentiellement comme géothermomètre, celle-ci étant ensuite (ou simultanément) estimée grâce à la forte dépendance de la teneur en Al de l'orthopyroxène avec la pression (Fig. 1).

Une augmentation quasi-exponentielle des publications sur ce sujet suivit, aussi bien en pétrologie expérimentale qu'en thermodynamique et en pétrologie physique. En effet, alors que ces paragenèses profondes soulevaient un intérêt croissant, les techniques expérimentales en pleine



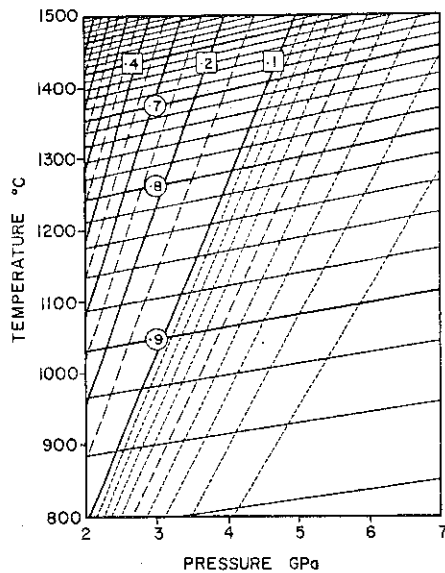


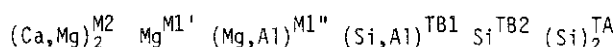
Figure 1 : Principe des méthodes thermobarométriques. Isoplètes (courbes d'isoteneurs) de Ca pour le clinopyroxène, (cercles, pentes faibles) et de Al pour l'orthopyroxène dans le faciès à grenat (carrés). Teneurs en fractions atomiques par sites.

mutation permettaient enfin de cerner avec précision les compositions à l'équilibre, entraînant un perfectionnement progressif dans l'approche thermodynamique nécessaire à l'inversion des données. La mise au point simultanée de méthodes structurales de détermination des contraintes livra alors les premiers modèles pétrologiques de l'état physique de l'intérieur du globe, croûte profonde et manteau supérieur. Toutefois, après une période euphorique qui culmina avec une conférence internationale de géothermométrie et géobarométrie (Boettcher, 1976), il fallut admettre certaines contradictions entre les résultats obtenus d'après les différentes méthodes, voire même, dans des cas extrêmes, le caractère fortuit et non significatif de certains résultats expérimentaux. Ces diverses contradictions ont généralement depuis reçu une interprétation cinétique satisfaisante, conduisant à une distinction entre thermobaromètres minéralogiques propres à nous renseigner sur l'état physique des zones profondes et ceux avec une température de blocage plus faible, qui nous renseignent davantage sur les conditions de mise en place à des niveaux plus superficiels.

Ces deux groupes de thermobaromètres coïncident pratiquement avec la distinction majeure faite entre réactions d'échange et réactions de transfert. Il semble donc approprié de définir précisément, exemples à l'appui, ces deux types de réactions, puis le principe de calcul des constantes, les équilibres pyroxène-pyroxène ou pyroxène-spinelle/grenat

étant traités ensuite en détail. Ces équilibres correspondant essentiellement à des réactions de transfert, le lecteur est renvoyé au chapitre suivant pour de plus nombreux exemples de géothermomètres basés sur des réactions d'échange.

Les systèmes chimiques sont désignés par leurs acronymes classiques, CMS, MAS, CMAS, CFMAS, etc., ces initiales correspondant aux oxydes simples CaO, FeO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>. Les autres abréviations utilisées dans ce chapitre sont marquées, ou d'une majuscule pour les constituants moléculaires (pôles chimiques), ou d'une minuscule pour les phases, essentiellement définies en tant que structures cristallines: par exemple, ol, px, opx, gt, Fo, Py, En, Di (abréviations définies dans le texte), mais aussi "di" pour la phase clinopyroxène séparée de la pigeonite (pig) par une lacune de miscibilité. Sauf lors de citations explicites, les pyroxènes seront définis sur la base de 12 oxygènes (motif élémentaire) en accord avec les données cristallographiques récentes (Ganguly et Ghose, 1979), soit, pour le système CMAS,



en négligeant les échanges intersites du deuxième ordre, par exemple Ca en M1 (Davidson et al., 1982) ou Al en tous sites (Boyd, 1970).

## I - REACTIONS D'EQUILIBRE

D'un point de vue thermodynamique, les systèmes complexes que représentent la quasi-totalité des roches naturelles correspondent à un mélange mécanique de phases tel que

$$G_{\text{syst}} = \sum_j \{x_j G_j\} = \sum_j \{x_j \sum_i (x_i^j \mu_i^j)\} \quad (1)$$

où  $x_j$  représente les fractions modales des phases minérales et  $x_i^j$  les pourcentages des constituants moléculaires simples  $i$  de chaque phase  $j$  ( $\sum_j x_j = \sum_i x_i^j = 1$ ). Le potentiel chimique  $\mu_i^j$  du constituant  $i$  d'une phase  $j$

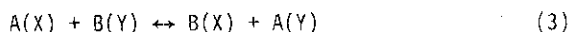
$$\begin{aligned} \mu_i^j &= (\mu^0)_i^j + nRT \ln a_i^j \\ &= (\mu^0)_i^j + nRT \ln X_i^j + nRT \ln \gamma_i^j \end{aligned} \quad (2)$$

où  $(\mu^0)_i^j$  est le potentiel chimique de la phase pure dans les mêmes conditions d'équilibre,  $n$ , un coefficient éventuel (nombre de molécules), et  $a_i^j$ , l'activité du constituant  $i$  dans la phase  $j$  (égale au produit du coefficient d'activité  $\gamma_i^j$  et de la fraction molaire  $X_i^j$ ). Le terme  $\{RT \ln \gamma_i^j\}$ , ou "énergie d'excès", peut être nul (solution idéale) ou positif (solution régulière)

suivant que le coefficient d'activité est égal ou supérieur à l'unité, mais, quels que soient les types de solutions solides que représentent les phases minérales, celles-ci se réajustent en fonction des conditions physiques afin de réduire l'énergie du système. Une connaissance suffisante des paramètres thermodynamiques pour les diverses solutions solides permettraient donc, en théorie, de résoudre le problème inverse et de calculer ces conditions à partir de la composition des phases par minimisation de l'énergie du système. De telles techniques (Saxena, 1981; 1982b) n'en sont toutefois qu'à l'état d'ébauches et seules les méthodes basées sur de simples réactions caractéristiques du système étudié sont considérées ici.

### 1 - Réactions d'échange

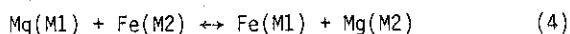
Une réaction d'échange peut être typiquement décrite par



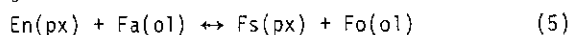
ou

$$\mu_A^X + \mu_B^Y = \mu_B^X + \mu_A^Y$$

Dans ces relations, A et B représentent des constituants (phase pure, espèce atomique, oxyde simple) alors que X et Y correspondent aux deux phases en présence (ou, éventuellement, à deux sites cristallographiques distincts pour des espèce atomiques A et B), soit, par exemple,



pour un partage Fe-Mg entre sites octaédriques M1 et M2 d'un pyroxène, ou,



pour le partage du Mg total (enstatite ou forstérite) par rapport au Fe total (fayalite ou ferrosilite). Le partage d'éléments entre phases, facile à quantifier par analyse à la microsonde électronique est, de loin, beaucoup plus pratique d'emploi que le partage d'éléments entre sites d'une même phase résultant de différences de taille ou de forme (anisotropie de densité de charge) entre les ions. Ainsi, nous limiterons la discussion de l'aspect thermodynamique des réactions d'échange à ce dernier exemple, le même raisonnement s'appliquant aussi bien au partage entre sites (exemples dans Saxena, 1982a).

Chimiquement, le système qui définit l'échange Fe-Mg entre olivine et orthopyroxène est particulièrement simple, mais le partage de Fe, Mg ou Mn entre la plupart des silicates ou oxydes peut être traité de façon analogue. De telles réactions impliquent qu'il n'y ait pas de lacune de miscibilité, au moins dans le système et pour le domaine de composition considérés. Que l'on change les conditions physiques auxquelles ces

minéraux sont soumis n'affecte en rien leur stabilité dans les limites fixées par les transformations polymorphiques (spinelle  $Mg_2SiO_4$ , grenat  $Mg_4Si_4O_{12}$ ) et les solidi, si ces minéraux sont physiquement isolés. Toutefois, lorsqu'ils coexistent, leurs compositions respectives changent sensiblement par échange réciproque de Fe et Mg en fonction des conditions physiques. Ce n'est que la coexistence de ces phases qui rend leurs compositions éventuellement instables lors d'un changement de conditions physiques. Une réaction d'échange implique une parfaite réciprocité et aucun changement du nombre de mole des phases considérées.

Avec un équilibre aussi simple que celui de la réaction (5), on définit un système à trois constituants chimiques indépendants ( $MgO$ ,  $FeO$  et  $SiO_2$ ) mais quatre pôles minéralogiques distincts, enstatite (En), ferrosilite (Fs), forstérite (Fo) et fayalite (Fa). Les effets des conditions physiques sur les compositions globales des phases minérales sont seuls considérés, la précision de tels thermobaromètres n'étant pas affectée par les relations d'ordre entre sites. Puisque les phases sont pratiquement stoechiométriques, à quelques défauts de réseau près, le potentiel chimique vrai d'un constituant de l'une ou l'autre phase ne devrait pas être différent de façon significative de celui de la phase considérée dans son propre système binaire ( $\mu_{px} \sim \mu_{px}$  pour tout rapport Fe/Mg du système; Fig. 2B). Les surfaces d'énergie de ce système à quatre pôles minéralogiques peuvent alors être décrites comme des surfaces subplanaires presque confondues avec les plans Fo-Fa-G et En-Fs-G (Fig. 2A). Par projection des deux surfaces sur le même plan, deux courbes d'énergie non sécantes, l'une pour la phase pyroxène, l'autre pour la phase olivine, se trouvent alors définies. Ces courbes représentent des phases admettant des solutions solides continues de leurs pôles Mg à leurs pôles Fe, et il n'existe pas d'objection majeure à considérer ces solutions comme idéales pour le traitement thermodynamique, d'autant plus que les tailles relatives des cations impliqués dans de telles réactions d'échange ne sont guère différentes (par exemple,  $Mg^{2+}=0.66\text{\AA}$  et  $Fe^{2+}=0.74\text{\AA}$ ; Weast et Astle, 1981).

Pour une valeur donnée du rapport  $mg=Mg/(Mg+Fe)$  du système, une paragenèse à pyroxène et olivine de même composition mg ne correspond pas à une configuration d'énergie minimale (Fig. 2C et 2D). En effet, pour ce rapport, les pentes des deux courbes sont a priori différentes et l'énergie du système peut être réduite en changeant la composition de la phase présentant la pente maximale dans le sens approprié pour abaisser l'énergie de formation de cette phase. Simultanément, la composition de l'autre phase

change dans la direction opposée d'une quantité relative qui dépend de la composition modale du système afin de maintenir le rapport  $mg$  de celui-ci. La pente étant inférieure pour cette deuxième phase, il y a bien gain d'énergie, et ce, jusqu'à ce qu'un couple de compositions avec des pentes  $\partial G/\partial X$  identiques soit atteint. Ainsi, la composition d'une telle phase reflète donc les conditions d'équilibre, mais aussi la composition du système sous tous ses aspects, composition modale (Si%) et rapport  $mg$ .

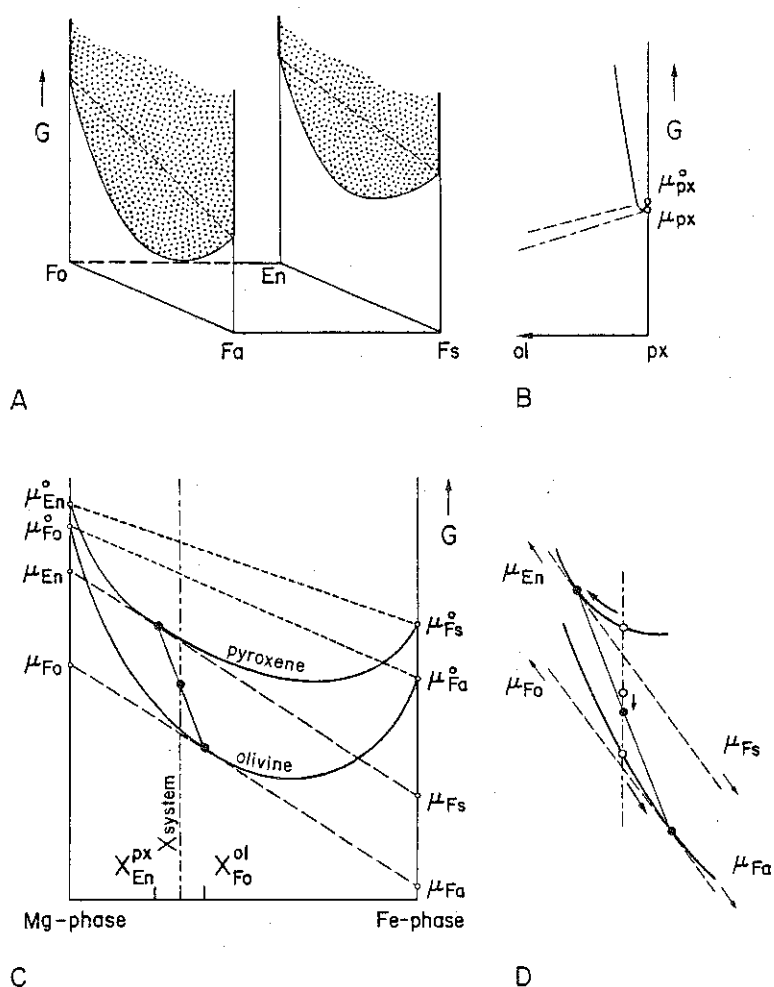


Figure 2 : Exemple d'équilibre par échange: le couple olivine-orthopyroxène

Cette composition correspondant à une énergie minimum du système est telle que les tangentes aux deux courbes sont parallèles (Fig. 2C),

$$\mu_{En}^{px} - \mu_{Fo}^{ol} = \mu_{Fs}^{px} - \mu_{Fa}^{ol} \quad (6)$$

soit

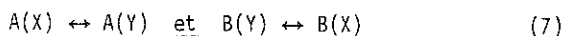
$$\mu_{En}^{px} + \mu_{Fa}^{ol} = \mu_{Fs}^{px} + \mu_{Fo}^{ol}$$

c'est-à-dire la relation d'équilibre que l'on pourrait déduire directement de la réaction (5). Dans ces expressions, les exposants représentent les phases considérées, définies par leur structure cristalline alors que les indices correspondent aux pôles moléculaires chimiques. Cette distinction fondamentale prend toute son importance dans le cas des réactions de transfert.

Il convient finalement de noter que certains partages d'éléments entre des phases admettant des solutions solides limitées résultent de simples réactions d'échange dans un domaine de composition limité par l'apparition d'une phase supplémentaire, par exemple, le clinopyroxène dans le cas d'un partage Mg-Ca entre orthopyroxène et olivine (Finnerty et Boyd, 1978) ou grenat (§II.4). L'idéalité des solutions dans un système donné est donc une condition suffisante, mais non nécessaire pour l'existence de réactions d'échange.

## 2 - Réactions de transfert

Les thermobaromètres basés sur des réactions de transfert reposent, pour un système binaire, sur un couple de réactions simultanées du type

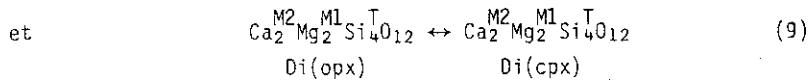
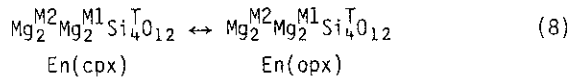


avec

$$\mu_A^X = \mu_A^Y \quad \text{et} \quad \mu_B^Y = \mu_B^X$$

les symboles représentant les constituants et phases d'après les conventions définies précédemment. De telles transformations peuvent généralement être facilement décrites par des diagrammes binaires ou pseudobinaires (Fig. 3).

Le plus connu des thermobaromètres de ce type est certainement celui utilisant l'équilibre orthopyroxène-clinopyroxène, calibré pour des compositions magnésiennes. Cet équilibre dont nous reprendrons ensuite l'étude de façon plus détaillée, va pour l'instant servir d'exemple pour introduire cette notion de réactions de transfert. D'après (7), les deux réactions suivantes doivent être considérées:



Chacune de ces réactions implique que lors de variations suffisantes des conditions physiques, certaines modifications chimiques et structurales doivent se produire. Suivant le sens de déplacement de l'équilibre, la phase considérée, ou pourra accepter en solution une plus grande quantité du constituant représenté par la molécule de gauche (si les deux phases coexistent), ou devra exsoler une certaine quantité de ce même constituant. Ainsi, suite à un abaissement suffisant de la température (et/ou à une augmentation de la pression), cette phase, même isolée, subit une exsolution. Les quantités mutuellement exsolvées par les deux phases à l'équilibre n'ont ainsi pas à être identiques: il n'y a pas conservation du volume des phases.

Dans le cas de l'équilibre représenté par les réactions (8) et (9), on est en fait ramené à deux constituants chimiques indépendants (Di et En, ou mieux,  $\text{CaSiO}_3$  et  $\text{MgSiO}_3$ ) avec, de nouveau, quatre pôles minéralogiques constitués ici de deux jeux de polymorphes (Fig. 3A), l'enstatite orthorhombique (pôle réel) et monoclinique (pôle fictif) et le diopside

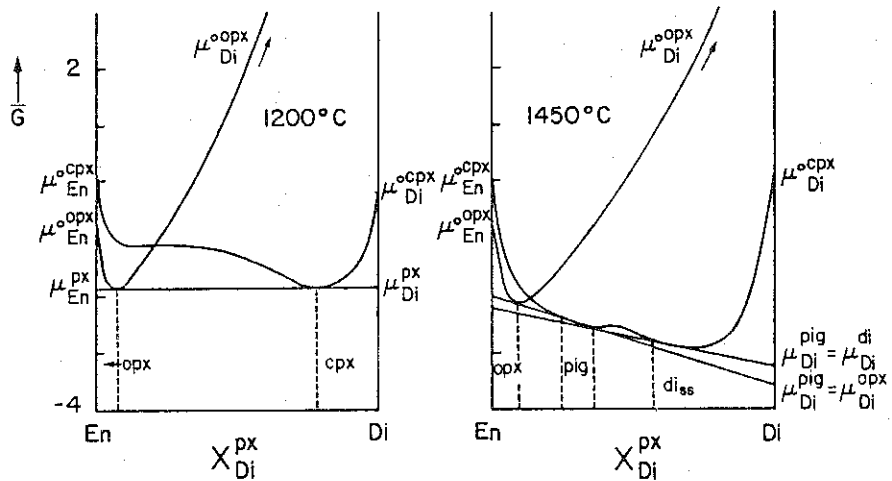


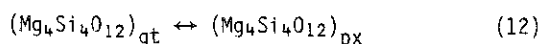
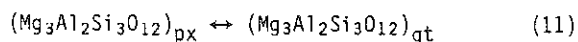
Figure 3 - Exemple d'équilibre par transfert: diagrammes G-X normalisés ( $G = G - \{X_i \mu_i^0\}_{\text{cpx}}$ ) pour le système Enstatite-Diopside à 10 kbar (Lindsley et al., 1981).

orthorhombique (pôle fictif) et monoclinique (pôle réel), c'est-à-dire à deux pôles moléculaires chimiques, d'où l'utilisation de diagrammes binaires. De plus, chaque état structural (ou phase cristalline) doit désormais être considéré a priori comme une solution régulière comme le montre l'existence de lacunes de miscibilité (par exemple la coexistence de deux pyroxènes à structure C2/c, la pigeonite et le diopside, à basses pressions et hautes températures; Fig. 3B). Dès l'instant où les deux phases orthorhombique (opx) et monoclinique (cpx) coexistent à l'équilibre, leurs compositions doivent être celles qui permettent une configuration d'énergie ( $\sum X_i G_i$ ) minimale pour le système, c'est-à-dire celles correspondant aux points de tangence de l'unique double tangente possible aux courbes d'énergie (Fig. 3A), de sorte que, par analogie avec la relation (6),

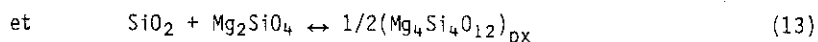
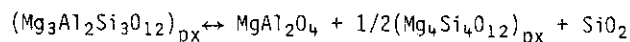
$$\mu_{En}^{cpx} - \mu_{En}^{opx} = \mu_{Di}^{cpx} - \mu_{Di}^{opx} = 0 \quad (10)$$

soit  $\mu_{En}^{cpx} = \mu_{En}^{opx}$  et  $\mu_{Di}^{opx} = \mu_{Di}^{cpx}$

c'est-à-dire les relations d'équilibre que l'on peut directement déduire des réactions (8) et (9). Les compositions en valeur absolue de l'une et l'autre des phases ne dépendent plus que des conditions d'équilibre. Cette observation s'applique à l'ensemble des réactions de transfert et, en particulier, à celles caractérisant la solubilité de Al dans les pyroxènes du faciès à grenat,

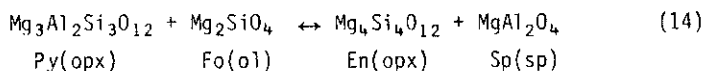


Enfin, les réactions de transfert ne sont pas limitées à des couples de polymorphes dont les compositions peuvent être représentées dans des diagrammes strictement binaires, ne serait-ce que parce que le système orthopyroxène-clinopyroxène peut lui-même devenir pseudo-binaire (ferrosilite + fayalite + quartz sous certaines conditions). Des réactions plus ou moins complexes peuvent aussi être considérées en termes de réactions de transfert pour leur traitement thermodynamique, entre autre, les équilibres pyroxène-spinelle et magnétite-ilménite. Dans le premier cas, discuté plus avant ultérieurement, un équilibre pyroxène-grenat fictif peut être envisagé, la molécule fictive (en fait spinelle + quartz) réagissant avec l'olivine des systèmes ultramafiques

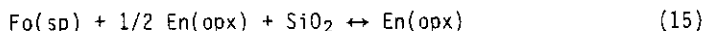




soit, la réaction communément admise



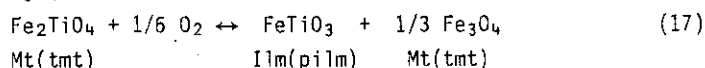
où Py et En représentent les molécules pyrope et enstatite formant la solution solide d'orthopyroxène. Quant à la réaction théorique complémentaire



elle se réduit à une simple réaction de transfert entre spinelle et olivine, en présence de cette dernière,



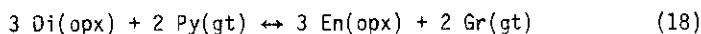
Le second type d'équilibre donné en exemple (magnétite-ilménite; Mauray et D'Arco, ce volume) est analogue: l'oxygène joue le rôle occupé précédemment par l'olivine et escamote FeO, l'un des produits de décomposition de la molécule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



où Mt et Ilm représentent les constituants magnétite et ilménite dans les phases titanomagnétite (tmt) et picroilménite(pilm), respectivement.

## II - CONSTANTES D'EQUILIBRE

Prenant comme exemple la réaction d'échange Ca-Mg entre orthopyroxène et grenat (en absence de clinopyroxène; §II.3),



à l'équilibre,

$$\mu_{\text{Di}}^{\text{opx}} + \mu_{\text{Py}}^{\text{gt}} = \mu_{\text{En}}^{\text{opx}} + \mu_{\text{Gr}}^{\text{gt}} \quad (19)$$

soit, par substitution de (2) dans (19) et réarrangement,

$$(\mu^{\circ})_{\text{Di}}^{\text{opx}} + (\mu^{\circ})_{\text{Py}}^{\text{gt}} - (\mu^{\circ})_{\text{En}}^{\text{opx}} - (\mu^{\circ})_{\text{Gr}}^{\text{gt}} = -RT \ln[K] \quad (20)$$

ou encore,

$$\Delta U^{\circ} - T\Delta S^{\circ} + P\Delta V^{\circ} = -RT \ln[K'] - \sum (RT \ln[\gamma_i^j]) \quad (21)$$

avec la constante d'équilibre

$$K = \{[a_{\text{Di}}^{\text{opx}}] \cdot [a_{\text{Py}}^{\text{gt}}]\} / \{[a_{\text{En}}^{\text{opx}}] \cdot [a_{\text{Gr}}^{\text{gt}}]\} \quad (22)$$

Le calcul de cette constante se ramène donc à celui du rapport  $[K']$  des fractions molaires correspondant à ces activités et à celui des énergies d'excès  $\{RT \ln[\gamma_i^j]\}$ .

# 1 - Méthodes de calcul des fractions molaires

Une méthode souvent utilisée pour les silicates (Bradley, 1962; Wood et Banno, 1973) repose sur une analogie directe avec les fractions molaires définies pour les cristaux ioniques (Temkin, 1945) par extension du concept de "molécule" à des groupements atomiques élémentaires liés entre eux par des liaisons fortes, ioniques ou covalentes, et en utilisant les pôles moléculaires purs comme constituants. Les fractions molaires sont alors assimilées au simple produit des fractions atomiques caractéristiques en chaque site du constituant choisi, suivant les règles élémentaires du calcul de probabilités, soit, par exemple, pour Di(opx) en système complexe,

$$X_{Di}^{opx} = (X_{Ca}^{M2})^2 \cdot X_{Mg}^{M1'} \cdot X_{Mg}^{M1''} \cdot X_{Si}^{TB1} \cdot X_{Si}^{TB2} \cdot (X_{Si}^{TA})^2 \quad (23)$$

Les seules simplifications possibles de telles expressions consistent alors à ignorer les termes égaux à l'unité (ici,  $X_{Si}^{TB2}$  et  $X_{Si}^{TA}$ ). Toutefois, toute phase étant présente de chaque côté d'une réaction d'échange avec des teneurs identiques pour les sites autres que ceux concernés par l'échange, le rapport des fractions molaires peut être simplifié pour de tels équilibres. Ainsi, pour la réaction (18),

$$K' = \{([X_{Ca}^{M2}]^2)^3\} \{([X_{Mg}^{gt}]^3)^2\} / \{([X_{Mg}^{M2}]^2)^3\} \{([X_{Ca}^{gt}]^3)^2\} \quad (24)$$

De telles simplifications qui rendent le rapport  $K'$  indépendant de la nature des constituants moléculaires utilisés pour la réaction, ne sont par contre pas possibles pour les réactions de transfert: par exemple, pour le couple orthopyroxène-clinopyroxène, les coefficients de partage correspondant aux réactions (8) et (9),

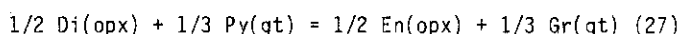
$$K'_{Di} = \{([X_{Ca}^{M2}]^2 \cdot X_{Mg}^{M1'} \cdot X_{Mg}^{M1''} \cdot X_{Si}^{TB1})_{opx} / ([X_{Ca}^{M2}]^2 \cdot X_{Mg}^{M1'} \cdot X_{Mg}^{M1''} \cdot X_{Si}^{TB1})_{cpx}\} \quad (25)$$

$$\text{et } K'_{En} = \{([X_{Mg}^{M2}]^2 \cdot X_{Mg}^{M1'} \cdot X_{Mg}^{M1''} \cdot X_{Si}^{TB1})_{cpx} / ([X_{Mg}^{M2}]^2 \cdot X_{Mg}^{M1'} \cdot X_{Mg}^{M1''} \cdot X_{Si}^{TB1})_{opx}\} \quad (26)$$

sont a priori sensibles aux choix pourtant arbitraire des constituants utilisés pour décrire la solubilité d'un élément. En effet, ce sont bien les concentrations relatives en cations ( $X_{Mg}^{cpx}$ ,  $X_{Al}^{opx}$ , etc.) qui sont mesurées, et non pas celles en molécules ( $Ca_2Mg_2Si_4O_{12}$ ,  $Ca_2Fe_2Si_4O_{12}$ ,  $Ca_2MgAlAlSi_3O_{12}$ ,  $Ca_2MgCrAlSi_3O_{12}$ , mais aussi  $Ca_2MgFeSi_4O_{12}$  vs  $Ca_2FeMgSi_4O_{12}$ , etc.) lesquelles dépendent d'interactions intersites encore mal connues.

En fait, une contradiction fondamentale existe entre l'expression de ces fractions molaires et les concepts même à partir desquels sont élaborés les modèles thermodynamiques des solutions

cristallines, comme le montre l'exemple simple de l'olivine. Pour deux éléments A et B (par exemple Fe et Mg) distribués sur deux sites  $M_1$  et  $M_2$ , la méthode probabiliste de Temkin (1945) prévoit quatre constituants et des fractions molaires  $x_{AA} = x_A^{M1} x_A^{M2}$ ,  $x_{AB} = x_A^{M1} x_B^{M2}$ ,  $x_{BA} = x_B^{M1} x_A^{M2}$  et  $x_{BB} = x_B^{M1} x_B^{M2}$ , alors que la distinction des molécules mixtes de type AB ou BA est en contradiction à la fois avec le concept de système à deux constituants (AA et BB, soit Fo et Fa dans le cas présent) et de solution idéale (relation  $a=f(X)$  non linéaire; Kerrick et Darken, 1975). Pour rendre l'expression des fractions molaires compatibles avec les modèles thermodynamiques, certains auteurs (op. cit.; Ganguly et Ghose, 1979; Grover, 1980) proposent l'emploi de fractions de molécules pour exprimer plus spécifiquement l'échange site à site décrit par des réactions telles que (5) ou (18), cette dernière devenant alors



$$\text{avec} \quad K' = (x_{Ca}^{M2} \cdot x_{Mg}^{gt}) / (x_{Mg}^{M2} \cdot x_{Ca}^{gt}) \quad (28)$$

Toutefois, un tel artifice de calcul ("Raoult's law analogues" de Kerrick et Darken, 1975) ne peut généralement pas être utilisé dans le cas de solutions solides affectant différents types de sites.

Ce modèle ionique doit en fait être appliqué avec discernement et, pour mieux prendre en compte la nature des substitutions, les fractions molaires peuvent être exprimées conformément aux lois de la mécanique statistique comme étant égales aux produits des rapports  $\Omega_i / \Omega_i^*$ , où  $\Omega_i$  et  $\Omega_i^*$  représentent les nombres de configurations possibles dans la solution solide pour chaque élément  $i$  du constituant, avant et après addition d'une unité de celui-ci. Le nombre de configurations  $\Omega_i$  correspond en fait à la combinaison  $C_q^p$ , avec  $p$  le nombre d'atomes de cet élément, et  $q$ , le nombre de sites du cristal appropriés pour la substitution,

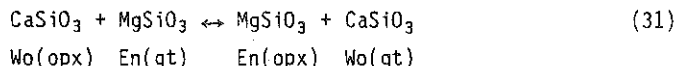
$$\begin{aligned} \Omega_i / \Omega_i^* &= \left( \frac{(q)!}{(p)! \cdot (q-p)!} \right) / \left( \frac{(q+n)!}{(p+n)! \cdot (q-p)!} \right) \\ &= \{(p+n)! / (p)!\} / \{(q+n)! / (q)!\} \end{aligned} \quad (29)$$

Cette approche est comparable à celle de Temkin (1945), mais permet de raisonner par fractions du nombre total de sites et non plus par site préalablement défini en fonction d'une formule structurale donnée. Les constituants chimiques réels peuvent ainsi être utilisés dans les calculs thermodynamiques, même si ces constituants ne sont pas les pôles moléculaires des phases considérées, comme dans le cas de la solubilité de  $\text{CaSiO}_3$  et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les pyroxènes et le grenat, ou de l'échange  $\text{MgO}$  vs

FeO pour les silicates. L'incompatibilité apparente entre les modèles thermodynamiques et l'expression des rapports de fractions molaires discutée ci-dessus est alors levée: ainsi, dans le cas de l'olivine, seuls les constituants chimiques MgO et FeO sont concernés et la réaction (5) devient



Les courbes d'énergie pour l'olivine et le pyroxène (Fig. 2) sont maintenant considérées dans un système ternaire MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> et projetées du pôle SiO<sub>2</sub> sur le plan MgO-FeO-G (le diagramme en Figure 2A est alors transformé en un prisme droit à base trapèze). De même, les réactions (18) et (27) peuvent s'écrire



le choix de ces derniers constituants étant discuté ci-dessous. Les contraintes cristallographiques sont simplement prises en compte en fixant des règles d'exclusion appropriées telles que, par exemple, seul un site octaédrique sur deux peut admettre l'élément Ca, ou seul un site tétraédrique sur quatre peut admettre l'élément Al dans le cas d'un pyroxène. Cette méthode statistique présente également l'avantage d'expliquer de façon rigoureuse les caractéristiques des substitutions couplées nécessaires, par exemple, pour le maintien de l'électroneutralité locale (substitution AlAl $\leftrightarrow$ MgSi). Dans ce cas, il n'y a aucun degré de liberté ( $\alpha_i/\alpha_i^* = 1$ ) en ce qui concerne la localisation du second cation (Si ou IVAl) une fois le premier (Mg, Ca ou VIAl) placé, les deux cations devant rester aussi proches que possible l'un de l'autre. Finalement, dans le cas de sites indistinguibles, la solution solide ne peut suivre la loi de Raoult qu'en postulant des échanges couplés éliminant la possibilité de molécules mixtes, auquel cas un seul site est également utilisé pour le calcul du coefficient de partage, la localisation des cations de même nature dans les autres sites étant implicite.

## 2 - Energies d'excès

En théorie, le rapport des fractions molaires ainsi établi ne sera qu'exceptionnellement égal à la constante d'équilibre, et les énergies d'excès  $\{RT \ln \gamma_i\}$  de la relation (21) devront être aussi estimées. Ces termes peuvent être facilement développés sous forme d'une série de MacLaurin en fonction des approximations désirées pour décrire la non idéalité de la solution de référence. Dans le cas général d'une solution

binaire régulière asymétrique (Thompson, 1967), l'énergie d'excès peut s'écrire en fonction de paramètres de Margules, dépendants de la pression et de la température ( $W=W_U+W_V P-W_S T$ ) mais sans signification thermodynamique, tel que

$$RT \ln \gamma_i = (X_j)^2 \cdot W_{ij} + 2 \cdot (X_j)^2 \cdot (X_i) \cdot (W_{ji} - W_{ij}) \quad (32)$$

avec  $W_{ji} = W_{ij}$  pour une solution symétrique.

De plus, pour les systèmes complexes, même si les constituants considérés forment entre eux une solution idéale, les autres éléments sont une source supplémentaire potentielle de non-idéalité par leurs interactions avec l'élément dont la solubilité est étudiée. Pour les interactions sur un même site, considérant un modèle de solution ternaire avec solution ij symétrique, l'expression de l'énergie d'excès aura la forme

$$RT \ln \gamma_i = (X_j)^2 W_{ij} + (X_k)^2 W_{ik} + X_j X_k (W_{ij} + W_{jk} - W_{ki}) \quad (33)$$

ou i, j et k représentent les éléments du site admettant cette solution ternaire. Malgré l'apparence complexe de cette relation, les termes de corrections pour les solutions ternaires ou de degré supérieur restent généralement assez simples, l'expression  $\sum RT \ln \gamma_i^j$  étant susceptible de nombreuses simplifications, surtout dans le cas des réactions d'échange (O'Neill et Wood, 1979).

Pour les interactions entre sites, il s'agira d'effets réciproques (Wood et Nicholls, 1978) qui, dans le cas simple d'une phase à formule structurale à deux sites de type (i,j)(x,y), sont définis par

$$RT \ln \gamma_{ix} = (X_j)^2 W_{ij} + (X_y)^2 W_{xy} - X_j X_y (\Delta G^\circ)_{jy} \quad (34)$$

L'énergie  $(\Delta G^\circ)_{jy}$  est celle liée à la réaction  $ix+jy \leftrightarrow iy+jx$  et cette expression de l'énergie d'excès n'est donc valable que pour des fractions molaires qui sont exprimées à partir des constituants moléculaires. Bien que, en théorie, les modèles de solutions réciproques ne puissent décrire qu'imparfaitement le comportement énergétique des systèmes pyroxéniques (§II.4), ils peuvent quand même fournir une alternative intéressante pour l'approche de systèmes non-binaires (§III.4).

Dans les systèmes naturels, les écarts à l'idéalité liés aux interactions entre l'ensemble des éléments peuvent même quelquefois devenir l'effet dominant utilisé en thermobarométrie, pour des solutions ternaires (ou d'ordre supérieur) sur un site (Mg-Ca-Fe pour le grenat du système CFMAS; O'Neill et Wood, 1979) comme pour des effets réciproques entre sites (interactions entre les couples Mg-Fe et Al-Cr pour le spinelle à l'origine du thermomètre olivine-spinelle; Wood et Nicholls, 1978; Fabriès, ce

volume). Toutefois, il convient de choisir le modèle de solution avec discernement afin de ne pas avoir recours inutilement à ces énergies d'excès. Par exemple, si l'élément additionnel n'a que peu d'effet sur la solubilité de l'élément étudié, l'expression (34) peut entraîner une correction importante compensant la diminution de la valeur de  $K'$  (et diminuant donc la précision du thermobaromètre), alors que la correction serait faible, voire nulle, pour un modèle, plus approprié de solution ternaire (relation 33) utilisant des constituants chimiques simples.

### 3 - Applications: systèmes CMS et MAS

Le calcul des fractions molaires à partir de constituants chimiques pouvant ne pas correspondre à des pôles moléculaires a été justifié jusqu'à présent par des arguments simples tels que la somme des fractions molaires égale à l'unité, le choix de constituants représentatifs des solubilités effectivement mesurées, la linéarité de la relation entre activité et composition pour une solution idéale, etc. L'opportunité d'un tel choix de constituants chimiques simples est aussi démontrée par les compositions observées pour les phases (par exemple, les pyroxènes) en dehors du système défini par les pôles moléculaires. Ainsi, pour le système CMS binaire, la notion de constituant "Di" implique que, pour une composition du système avec excès de  $\text{CaSiO}_3$ , de la pseudowollastonite (pwo) se forme en équilibre avec un clinopyroxène sous-saturé en Ca par rapport à la molécule diopside, en contradiction avec les observations expérimentales d'excès de Ca en site M1 (Boyd, 1970; Davidson et al., 1982; Fig. 4A&C) et les compositions observées dans certaines paragenèses naturelles. En théorie, donc, seul le système En-Wo (wollastonite) devrait être considéré, la phase clinopyroxène représentant un minimum énergétique pour une composition  $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})=1/2$ . De même pour le système MAS, la phase grenat avec une composition  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Si})=1/4$  ne représente qu'un minimum énergétique dans le système En-Cor (corindon). Les solutions solides étant alors décrites indépendamment les unes des autres sans référence à la structure cristallographique vraie, les contraintes imposées par cette dernière doivent être introduites en exprimant les activités de façon statistique et en introduisant les règles d'exclusion appropriées. Les constituants moléculaires actuellement les plus utilisés (formules à six oxygènes) ne tiennent d'ailleurs qu'imparfaitement compte de cette structure, ignorant la spécificité d'un quart des sites tétraédriques des pyroxènes (Ganguly et Ghose, 1979).

Les réactions concernant les pyroxènes correspondent à des échanges ou transferts couplés, une double substitution étant nécessaire pour maintenir une électroneutralité locale ( $AlAl \leftrightarrow MgSi$ ) ou la stoechiométrie ( $CaSi \leftrightarrow MgSi$ ) de la phase. En conséquence, seules les différences entre sites octaédriques et tétraédriques sont explicitement prises en compte pour décrire les réactions entre pyroxènes et phases alumineuses,

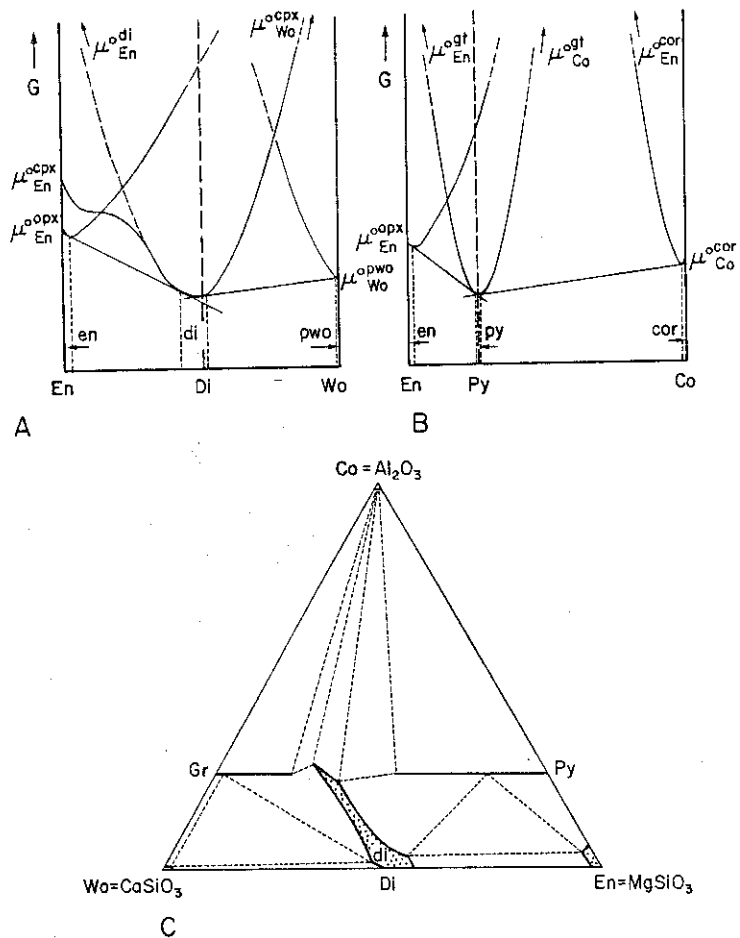


Figure 4 - Systèmes CMS, MAS et CMAS: systèmes binaires Enstatite-Wollastonite (A) et Enstatite-Corindon (B), et diagramme ternaire molaire correspondant (C; 1200°C-3GPa; d'après les données de Boyd, 1970).



Cette approche est d'autant plus justifiée que le clinopyroxène est considéré comme ayant environ 50% de ses sites octaédriques disponibles pour Ca, ce qui n'exclue pas formellement une solution solide très limitée en M1 (contrairement à la formulation de Temkin, 1945) en accord avec les observations ci-dessus. Le même argument s'applique aussi à Al pour l'ensemble des sites (Boyd, 1970). Enfin, en raison du caractère couplé de ces substitutions, les sites octaédriques sont seuls utilisés pour le calcul des coefficients de partage (§ II.1).

Prenant la réaction (9) comme premier exemple, la constante d'équilibre peut s'écrire en fonction des concentrations cationiques pour un simple transfert de wollastonite (35). Fixant les règles d'exclusion telles que la moitié seulement du nombre total  $q$  de sites octaédriques des pyroxènes est éventuellement disponible pour Ca,

$$\Omega_{\text{Wo}}^{\text{PX}} = (q/2)! / \{(\text{Ca})! \cdot (q/2 - \text{Ca})!\} \quad (38)$$

$$K_{\text{Wo}} = (\text{Ca})_{\text{opx}} / (\text{Ca})_{\text{cpx}} = (x_{\text{Ca}}^{\text{M2}})_{\text{opx}} / (x_{\text{Ca}}^{\text{M2}})_{\text{cpx}}$$

où Ca représente le nombre de cations en solution tel que  $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Al}/2 = \text{Si} + \text{Al}/2 = q$  pour le système CMAS. Les règles d'exclusion utilisées permettent indifféremment l'utilisation de formules à 6 ou 12 oxygènes. Cette expression est directement applicable aux systèmes naturels.

Une relation symétrique peut être dérivée pour le constituant enstatite en solution dans les pyroxènes du système CMS, pour lesquels la moitié des sites octaédriques sont exclusivement occupés par Mg et ne participent donc pas à la réaction de transfert

$$\Omega = (q/2)! / \{(\text{Mg} - q/2)! \cdot (q - \text{Mg})!\}$$

$$K_{\text{En}} = (\text{Mg} - q/2)_{\text{cpx}} / (\text{Mg} - q/2)_{\text{opx}} = (x_{\text{Mg}}^{\text{M2}})_{\text{cpx}} / (x_{\text{Mg}}^{\text{M2}})_{\text{opx}} \quad (39)$$

aussi souvent exprimé

$$K_{\text{En}} = (1 - x_{\text{Ca}}^{\text{M2}})_{\text{cpx}} / (1 - x_{\text{Ca}}^{\text{M2}})_{\text{opx}} \quad (40)$$

forme théoriquement incorrecte admettant que les espèces atomiques Fe, Mn et Mg sont indistinguables, mais jusqu'à présent d'utilisation courante pour l'extrapolation aux systèmes naturels en absence de données et de modèles



suffisants pour les systèmes CFMS (Lindsley, 1983) et CFMAS (Harley et Green, 1982) pour des teneurs en Fe voisines des compositions naturelles.

En ce qui concerne la solubilité de Al décrite par la réaction (11), seul un site tétraédrique sur quatre (site TB1) est à même d'accepter une substitution  $Al \leftrightarrow Si$  dans les pyroxènes (Ganguly et Ghose, 1979), le second Al entrant dans le site M1 le plus proche, M1". D'autre part, deux sites équivalents sur un total de huit sites sont disponibles pour Al dans le grenat. S'agissant d'une substitution couplée, seul l'un des deux Al est pris en compte dans le calcul de la constante d'équilibre, pour les raisons exposées ci-dessus, soit, pour le pyroxène comme pour le grenat,

$$\Omega = (q/4)! / \{(Al/2)!. (q/4 - Al/2)!\} \quad (41)$$

$$\text{d'où} \quad K_{Co}^I = (Al/2)_{px} / (Al/2)_{gt} = (x_{Al}^{M1''})_{px} / (x_{Al}^Y)_{gt} = (x_{Al}^{TB1})_{px} / (x_{Al}^Y)_{gt}$$

La constante d'équilibre correspondant à la réaction de transfert complémentaire, c'est-à-dire à l'hypersolubilité de Si dans le pyrope, peut s'écrire suivant les mêmes principes et conventions avec, pour le pyroxène,

$$\Omega^{opx} = (q/4)! / \{(Si - 3q/4)!. (q - Si)!\}$$

et pour le grenat,

$$\Omega^{gt} = (q/4)! / \{(Si - 3q/4)!. (q - Si)!\} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \text{d'où,} \quad K_{En}^I &= (Si - 3q/4)_{gt} / (Si - 3q/4)_{px} = 2(x_{Si}^Y)_{gt} / (x_{Si}^{TB1})_{px} \\ &= 2(x_{Mg}^Y)_{gt} / (x_{Si}^{TB1})_{px} \end{aligned}$$

Alors que M1" désigne le site M1 le plus proche de TB1, les deux sites Y sont considérés comme identiques, chacun avec 50% Si et 50% Mg en sites Y.

Pour le faciès à spinelle, l'expression de  $\Omega_{px}$  reste la même que précédemment (42), mais celle de  $\Omega_{sp}$  est basée sur un nombre de total de sites  $p = 3q/4$ , soit, pour la réaction (14),

$$\Omega_{sp} = (p/3)! / \{(Al/2)!. (p/3 - Al/2)!\} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad K_{Co}^I &= (Al/2)_{px} / (Al/2)_{sp} = (x_{Al}^{M1''})_{px} / ([x_{Mg}^{M1''}]_{px} [x_{Al}^Y]_{sp}) \\ &= (x_{Al}^{TB1})_{px} / ([x_{Mg}^{M1''}]_{px} [x_{Al}^Y]_{sp}) \end{aligned}$$

Enfin, la réaction complémentaire à (14) est dégénérée et, en fait, seuls l'olivine et le spinelle interviennent, avec une expression semblable de  $\Omega$  pour les deux phases, soit

$$K_{Fo}^I = (Si)_{sp} / (Si)_{ol} \quad (44)$$

En plus des arguments théoriques discutés plus haut, diverses observations indépendantes concernant la solubilité de Al dans les pyroxènes viennent confirmer l'intérêt d'une approche basée sur des constituants chimiques simples, plutôt que sur des pôles moléculaires réels. Tout d'abord, en ce qui concerne l'équilibre orthopyroxène-spinelle, considérant la forte interdépendance des rapports  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  et  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cr})$ , l'utilisation des pôles moléculaires impliquerait une variation de  $x_{\text{Al}}^{\text{px}}$  proportionnelle au cube de  $x_{\text{Al}}^{\text{sp}}$  à température et pression constante, ce qui est contraire aux observations faites pour les complexes ophiolitiques (Mercier, 1980). D'autre part, la solubilité de Al dans les systèmes naturels (après correction pour les molécules sodiques) est exactement la même pour les orthopyroxènes et les clinopyroxènes des péridotites profondes du faciès à grenat (Mercier, 1976), en accord avec l'ensemble des données expérimentales CMAS de Perkins et Newton (1980) et de Yamada et Takahashi (1983). Enfin, la teneur en Al des pyroxènes ne semble pas affecter sensiblement leur solubilité mutuelle lorsque les solubilités sont exprimées en fractions atomiques cohérentes, et non sous forme d'un rapport arbitraire tel que  $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ .

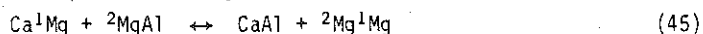
#### 4 - Applications au système CMAS

Le système CMAS défini par les trois constituants  $\text{CaSiO}_3$ - $\text{MgSiO}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  implique l'existence d'interactions entre les espèces atomiques Ca, Mg et Al en sites octaédriques. Ces interactions ne sont ni de type ternaire vrai, en raison de l'existence de plusieurs sites octaédriques distincts, ni de type réciproque vrai, en raison d'éléments communs aux divers sites et en teneurs élevées (Mg pour le système CMAS). En absence de théorie générale permettant une description précise de telles interactions complexes, l'un ou l'autre de ces modèles peut être utilisé.

Le modèle de solution ternaire est cohérent avec les réactions (35) à (37), basées sur des constituants simples, et les coefficients de partage établis ci-dessus peuvent aussi bien s'appliquer au système CMAS. Cette approche peut être justifiée dans les cas où la passage du système CMS ou MAS au système CMAS ne provoque que des changements mineurs de la solubilité des éléments Ca et Al, d'autant plus que les pôles minéralogiques diopside et pyrope ne peuvent être considérés comme des vrais constituants (§II.3; Fig. 4A&B).

Le modèle de solution réciproque permet de prendre en compte les solubilités mutuellement exclusives (en première approximation) de Ca et de Al sur les différents sites octaédriques, et donc d'utiliser des

constituants moléculaires définis sur la base de douze oxygènes. Le couplage des ions octaédriques et tétraédriques reste évidemment la règle, aussi bien pour le maintien de la cohérence du réseau que de l'électroneutralité locale, et seuls les sites octaédriques des pyroxènes sont pris en compte. L'inspection du diagramme ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaSiO}_3$ - $\text{MgSiO}_3$  (Fig. 4C) montre que les constituants traditionnels Ca-Tschermack, grossulaire et Mg-Tschermack, même si les deux premiers sont éventuellement utiles pour traiter les systèmes binaires que forment les solutions solides de clinopyroxène et grenat, respectivement, sont incompatibles avec l'expression simultanée des solutions solides de ces deux phases. Par contre, une molécule de type  $\text{Ca}_2\text{MgAlAlSi}_3\text{O}_{12}$ , véritable pyroxène (fassaite magnésienne) à composition de grenat (grossulaire et pyrope dans le rapport 2:1) permet de définir un système simple à quatre constituants, enstatite, diopside, pyrope et Mg-fassaite (Fig. 5) suffisant pour décrire l'ensemble des équilibres à orthopyroxène, clinopyroxène et/ou grenat. Pour les pyroxènes, les deux sites M2 sont considérés comme parfaitement indistinguibles et seul l'un des deux sera pris en compte pour se conformer aux conditions d'idéalité exprimées par la loi de Raoult (§II.1), alors que le site M1' reste égal à l'unité en système CMAS. Les sites du grenat étant considérés de façon analogue, l'expression de ces solutions réciproques peut être formulée simplement au moyen de la réaction



où  $^1\text{Mg}$  et  $^2\text{Mg}$  désignent les cations Mg sur les sites M1 et M2 distincts de par leur comportement, avec des solutions solides extensives pour les systèmes binaires Di-Fm ( $\text{CaMg}$ - $\text{CaAl}$ ) et Py-Fm ( $\text{MgAl}$ - $\text{CaAl}$ ) et des solutions solides très limitées pour les systèmes En-Di ( $\text{MgMg}$ - $\text{CaMg}$ ) et En-Py

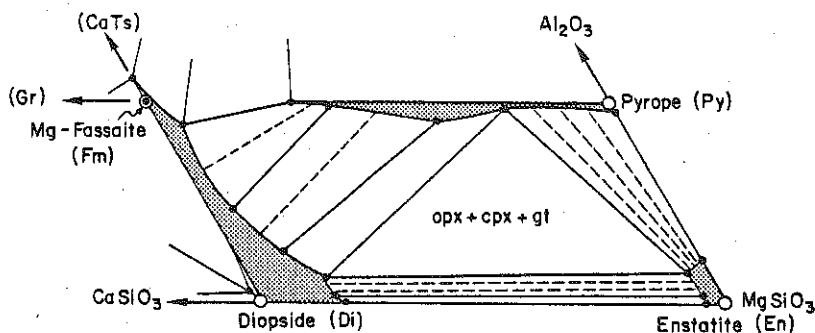


Figure 5 - Système CMAS: le parallélogramme Fm-Py-Di-En à 3 GPa. (d'après Boyd, 1970).

(MgMg-MgAl), sans que l'on puisse définir de systèmes binaires "croisés" CaMg-MgAl ou MgMg-CaAl.

Dans le parallélogramme représentant ce sous-système Fm-Py-En-Di (Fig. 5), sept types d'assemblages peuvent être définis, dont trois correspondent à une solution solide unique de composition identique à celle du système, clinopyroxène, orthopyroxène et grenat, trois à des paragenèses à deux phases, et le dernier à l'assemblage invariant cpx+opx+gt. Alors que dans ce dernier cas, toute réaction définissant le partage de Al ou Ca entre deux phases est une réaction de transfert d'un type défini précédemment (solutions ternaires ou réciproques) pour des constituants chimiques simples ( $K_{Ca}^{xy}$ ,  $K_{Al}^{xy}$ ,  $K_{Mg}^{xy}$ , et  $K_{Mg}^{xy}$ , où  $x$  et  $y$  représentent deux des trois phases opx, cpx ou gt) ou pour des constituants moléculaires ( $K_{En}^{xy}$ ,  $K_{Di}^{xy}$ ,  $K_{Fm}^{xy}$  et  $K_{Py}^{xy}$ ), les assemblages diphasés correspondent à une combinaison de réactions de transfert et d'échange. En absence de clinopyroxène,  $K_{Al}^{opx-gt}$  correspond essentiellement à un transfert (comme pour le système binaire) alors que  $K_{Ca}^{opx-gt}$  résulte d'un échange. Inversement, en absence de grenat,  $K_{Al}^{cpx-opx}$  correspond à un échange et  $K_{Ca}^{cpx-opx}$  à un tranfert. En fait, ni  $K_{Al}^{opx-gt}$ , ni  $K_{Ca}^{cpx-opx}$ , ne sont totalement indépendants de la composition en raison d'interactions entre éléments traitées sous forme d'énergies d'excès. La situation est encore plus complexe pour l'équilibre clinopyroxène-grenat (en absence d'orthopyroxène): dans ce cas, les caractéristiques des réactions pour Ca et Al s'inversent en passant de l'équilibre avec orthopyroxène à celui avec corindon, illustrant les limites de moins en moins nette entre transfert et échange pour certains équilibres en systèmes complexes (transfert pour Al, puis pour Ca, respectivement).

### III - LES THERMOBAROMETRES Ca ET Al DES PYROXENES

#### 1 - Evolution des techniques

L'extraordinaire prolifération de travaux récents concernant les méthodes thermobarométriques applicables aux pyroxènes est sans aucun doute liée au fait que l'étude de ces phases permet d'obtenir des modèles multidimensionnels cohérents de l'état thermique du manteau supérieur. Toutefois, le développement soudain qu'ont connu les recherches expérimentales, théoriques et pétrologiques en ce domaine est en fait le fruit d'une expérience acquise au cours d'une assez longue histoire.

Dès le début du siècle, Allen et al. (1909) avaient déjà réussi, au moyen de méthodes optiques rudimentaires, à se convaincre de la persistance d'une lacune de miscibilité au solidus du système binaire enstatite-diopside (Fig. 6), mais ils se heurtèrent à un scepticisme général, de Bowen (1914) qui définit précisément les solidus et liquidus par la méthode des courbes thermiques, à Atlas (1952) qui calibra l'essentiel des solvi dans le même système en combinant reconnaissance optique et détermination par rayons X des phases présentes (Fig. 6). Cette dernière méthode, encore appliquée par Boyd et England (1964) pour l'étude de la solubilité de Al dans l'enstatite, demandait un nombre souvent prohibitif d'expériences pour des résultats limités. Boyd et Schairer (1964) introduisirent alors l'utilisation des rayons X, non plus pour la simple identification des paragenèses, mais pour la détermination de la composition globale des phases à partir d'échantillons polyphasés de compositions proches des solvi présumés. Ainsi, la phase étudiée étant alors largement dominante, les erreurs liées à d'éventuelles interférences spectrales ne pouvaient être que très limitées. Pour les pyroxènes, cette méthode fut

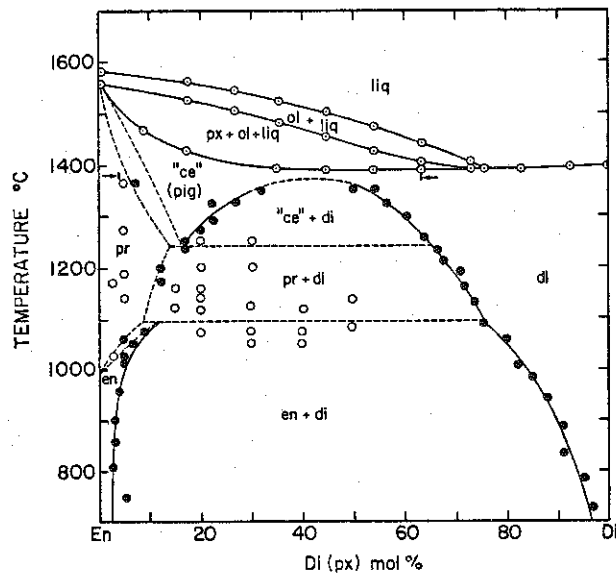


Figure 6 - Les premiers résultats quantitatifs pour le système binaire enstatite-diopside: solidus et liquidus par courbes thermiques (Bowen, 1914), solvi par identification de paragenèses aux rayons X (Atlas, 1952). Les flèches définissent la lacune de miscibilité de Allen et al. (1909).

progressivement affinée jusqu'à Warner et Luth (1972) dont la qualité des résultats reste remarquable. Toutefois, seule la cohérence interne des résultats permettait de juger de la qualité de l'équilibre atteint et une cinétique lente pouvait encore biaiser de façon systématique les teneurs déterminées, surtout aux plus basses températures, sans compter que l'erreur analytique ne pouvait être valablement établie.

Au début des années 1970, l'avènement de la microsonde électronique automatisée permit d'apprécier ces problèmes de cinétique et provoqua, entre autres, l'abandon du verre comme matériau de départ au profit de poudres cristallines ou de poudres de verre avec germes cristallins. Simultanément, des méthodes empiriques furent mises au point (flux de  $PbO$ ; hydratation à l'encapsulage, suffisamment limitée pour ne pas provoquer de fusion) afin de produire des cristaux assez gros pour étudier leur zonation éventuelle. C'est ainsi qu'il apparut très rapidement que, contrairement à l'opinion couramment répandue, des expériences d'exsolution et de dissolution réalisées dans les mêmes conditions physiques à partir d'un matériau de même nature, ne donnaient pas des compositions convergeant vers l'état d'équilibre recherché, mais qu'il y avait un recouvrement quelquefois considérable en composition, résultant d'une croissance cristalline avec zonation chimique cyclique, prouvant ainsi les limitations de toute méthode d'analyse globale telle que les rayons X. Simultanément, la reconnaissance de ce phénomène de recouvrement conduisit les expérimentateurs à modifier la géométrie des assemblages pour effectuer systématiquement des expériences couplées simultanées d'exsolution et de dissolution appelées expériences "renversées" (cf. "renversement de la marée" ou "renverser la vapeur"). Ce nouveau type de données implique des processus d'inversion particuliers: il ne s'agit pas de barres d'erreur au sens habituel (il y a, en plus, une véritable erreur analytique), la composition recherchée ayant une probabilité assez grande de se trouver en un point quelconque de la fourchette de recouvrement ainsi établie.

Les systèmes expérimentaux et leur traitement théorique ont aussi évolué en fonction de l'amélioration des techniques expérimentales et analytiques. Au temps où seules quelques données imprécises étaient disponibles, une comparaison directe des valeurs expérimentales et de celles mesurées pour des échantillons naturels était suffisante. La plupart des expériences portaient alors sur les systèmes les plus simples permettant d'étudier la solubilité des deux éléments sélectionnés, Ca et Al, c'est-à-dire CMS et MAS, ces systèmes purement magnésiens permettant

d'éviter les problèmes de migration de Fe nécessitant l'emploi de capsules en or ou graphite. Afin de s'assurer d'un minimum de validité de l'analogie effectuée entre de tels systèmes et les systèmes naturels complexes, quelques expériences étaient aussi réalisées sur des poudres de minéraux naturels (Green et Ringwood, 1967; Akella, 1976). Avec l'obtention d'excellents jeux de données à partir d'expériences renversées dans les systèmes CMS et MAS, des modèles théoriques de plus en plus sophistiqués purent être mis au point, lesquels rendaient envisageable l'intégration progressive des effets des autres éléments à teneurs non négligeables dans les paragenèses naturelles. C'est ainsi que de nombreuses expériences renversées ont déjà été effectuées pour le système combinant les deux précédents, CMAS. Parmi les travaux préliminaires réalisés dans d'autres systèmes non-binaires, CFMS et CFMAS sont actuellement les mieux connus, et les données expérimentales récentes permettent enfin d'envisager un traitement quantitatif systématique.

Ce traitement théorique de plus en plus complexe et rigoureux résultant de l'amélioration considérable de la qualité des données expérimentales présente toutefois certains dangers. En effet, en géothermobarométrie, les applications se font, ou par interpolation des données expérimentales, ou par extrapolation. Si un minimum de théorie est évidemment nécessaire pour effectuer une extrapolation à hautes températures et/ou hautes pressions, la quantification thermodynamique d'un modèle de solution complexe faisant appel à un très grand nombre de paramètres se heurte à un problème caractéristique des inversions: une sous-détermination pouvant conduire à des solutions admettant des perturbations de degré élevé non justifiées par les données brutes. Afin d'affiner autant que possible les modèles, de nombreux thermodynamiciens ont alors fait appel à des données extérieures de volumétrie et de calorimétrie. Cette démarche est a priori justifiée et permet le calcul et la construction de diagrammes de phase pour des systèmes simples présentant des relations complexes. Toutefois, l'augmentation du nombre de paramètres et de termes nécessaires à la réalisation de tels modèles sophistiqués rend leur application aux systèmes naturels illusoire (Finnerty, 1982), la sensibilité aux erreurs d'estimation de la composition (erreurs analytiques, hétérogénéités, etc.) croissant rapidement. Ainsi, les développements actuels de la modélisation thermodynamique, tout en conservant un intérêt théorique certain, ne servent plus vraiment les besoins de la géothermobarométrie, alors qu'elle fut essentielle à son développement initial. Enfin, toute modélisation des

interactions complexes entre éléments doit être étroitement contrôlée en étudiant les corrélations entre coefficients de partage appropriés pour des échantillons naturels (§III.4).

## 2 - Thermobarométrie dans le système CMS

L'étude de la solubilité mutuelle des pyroxènes a été pendant fort longtemps limitée à celle du solvus du clinopyroxène faute d'analyses suffisamment précises de l'orthopyroxène pour évaluer son comportement. En raison de la grande similitude entre les solvi à 1 bar (Boyd et Schairer, 1964) et à 30 kbar (Davis and Boyd, 1966), et malgré la reconnaissance d'un "redressement" du solvus aux basses pressions, dû à la présence de protoenstatite et de pigeonite (sujet d'une longue controverse quant à ses conditions de stabilité; Kushiro, 1969; 1972; Yang et Foster, 1972, Howells et O'Hara, 1975; Mori et Green, 1976; Longhi et Boudreau, 1980), ce solvus fut considéré comme un géothermomètre insensible à la pression jusqu'aux travaux de Warner et Luth (1974) qui combinèrent des données expérimentales classiques (rayons X) à un des premiers essais d'inversion utilisant un modèle thermodynamique. Après quelques travaux précurseurs des nouvelles techniques qu'étaient les expériences renversées et les analyses à la microsonde (Nehru et Wyllie, 1974; Mori et Green, 1975), Lindsley et Dixon (1976) produisirent le premier jeu extensif de données renversées avec recouvrement, suivis de Perkins et Newton (1980), puis de Brey et Huth (1983) à plus hautes pressions (4 à 6 GPa).

Warner et Luth (1974) furent donc les premiers à inverser leurs propres données expérimentales et à obtenir une relation thermodynamique représentant, au moins grossièrement, les solutions solides considérées. Leur approche consistant à assimiler l'enstatite et le diopside aux deux pôles d'une même solution solide régulière (ignorant les différences de structures) et utilisant la valeur de paramètres de Margules calculés à partir de points conjugués (Thompson, 1967) fut sans lendemain. La méthode proposée par Wood et Banno (1973) rencontra beaucoup plus de succès, étant à la fois plus simple d'emploi et plus satisfaisante d'un point de vue théorique puisqu'elle admet deux phases pyroxéniques indépendantes avec une solution (Ca,Mg) limitée aux sites octaédriques M2. Utilisant une constante d'équilibre semblable à (26), mais définie pour des formules à 6 oxygènes et simplifiée pour le système CMS, ils proposèrent le thermomètre

$$T = 10202 / (4.6 - \ln K') \quad (46)$$

suivis par Nehru et Wyllie (1974) et par Wells (1977) dans cette démarche.



Mercier et Carter (1975) introduisirent également un terme en pression pour mieux ajuster l'ensemble des données disponibles. De par leur forme, ces modèles étaient essentiellement des modèles de solutions idéales mais les paramètres obtenus n'en restaient pas moins sans signification thermodynamique réelle.

Divers auteurs proposèrent alors des relations décrivant explicitement les solutions comme régulières, en ajoutant un terme d'énergie d'excès, tel que

$$\Delta G^0 = -\ln K' + \{f(\text{cpx}) + f(\text{opx})\} \quad (47)$$

ce dernier terme étant très variable suivant la complexité du modèle choisi. Holland et al. (1979) appliquèrent cette relation au seul solvus du clinopyroxène (réaction 8) considéré comme symétrique ( $f(\text{px}) = W_{\text{px}} \cdot (X_{\text{px}})^2$ ) alors que Powell (1978) simplifia cette expression en prenant  $f(\text{opx}) = 0$  et que Finnerty (1977) utilisa une expression basée sur une réaction d'échange. Saxena et Nehru (1975) avaient pourtant déjà perçu les implications de la nature des réactions de transfert et proposé une résolution simultanée des deux équations (10) résultant des réactions (8) et (9). Finalement, le meilleur modèle de solution régulière reste celui de Lindsley et al. (1981), lequel prend simultanément en compte les deux réactions et l'asymétrie du solvus du clinopyroxène. Cette approche permet de calculer un modèle tridimensionnel P-T-X (Fig. 7) pour le système binaire

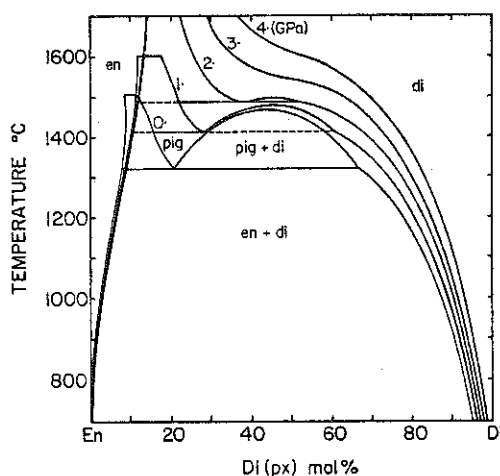


Figure 7 - Simulation numérique de la solubilité mutuelle des pyroxènes du système enstatite-diopside (Lindsley et al., 1981; données de Lindsley et Dixon, 1976). La lacune de miscibilité di+pig disparaît à 21 kbar.

enstatite-diopside, l'équation du solvus du clinopyroxène étant de la forme

$$T = \{428.3 + 42.7P + 2W_{G1}^{cpx} X_{En}^{cpx} (X_{Di}^{cpx})^2 / R + W_{G2}^{cpx} (X_{Di}^{cpx})^2 (1 - 2X_{En}^{cpx}) / R - W_G^{opx} (X_{Di}^{opx})^2 / R\} / \{1.09 - \ln K\} \quad (48)$$

avec  $W_{G1}^{cpx} = 3065.1 + 977P$ ,  $W_{G2}^{cpx} = 3754.5 - 73P$ ,  $W_G^{opx} = 3000$  et  $P$  en GPa. Ce modèle n'est toutefois pas totalement satisfaisant car l'utilisation du constituant diopside implique que la phase diopside pure est instable, en contradiction avec l'observation de diopsides hypercalciques en présence de wollastonite (Boyd, 1970; Davidson et al., 1982; §II.3). Pour cette raison, et aussi pour fournir une alternative au modèle de solution régulière, des modèles de désordre coopératif admettant des paramètres d'ordre ont été proposés: à haute température, un certain désordre apparaîtrait, avec une quantité faible mais non négligeable de Ca en sites M1. Le modèle de Navrotsky et Loucks (1977) et de Holland et al. (1979) suggère qu'au delà d'une température critique, les deux types de sites M1 et M2 deviennent de plus en plus semblables (modèle convergent), ce que réfutent Davidson et al. (1982) pour des raisons cristallographiques (modèle non-convergent). Pourtant, deux observations indépendantes impliquent effectivement un changement important et rapide de la structure du clinopyroxène à hautes températures. Tout d'abord, O'Hara (1975) observe l'apparition soudaine d'un clinopyroxène subcalcique et pauvre en Al aux environs de 1550°C pour le système CMAS.

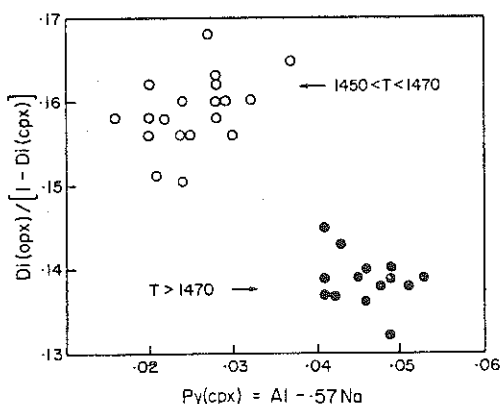


Figure 8 - Solubilités en Al et Ca des clinopyroxènes de lherzolites les plus profondes (Thaba Putsoa, Lesotho; analyses dans Nixon, 1973). Le rapport figurant en ordonnée est pratiquement indépendant des conditions d'équilibre à hautes pressions (Mercier et al, 1984).

Cette phase présente des paramètres de réseau différents de façon significative de ceux du clinopyroxène de plus basse température. De même, les échantillons naturels les plus profonds indiquent une discontinuité chimique pour les clinopyroxènes vers 1470°C, avec, également, un abaissement soudain et simultané des teneurs en Ca et en Al, sans discontinuité de composition associée pour les orthopyroxènes (Fig. 8). Le débat reste actuellement ouvert.

Quoi qu'il en soit, ces modèles sophistiqués ne permettent pas de calculs thermobarométriques pour des solutions naturelles, car les nombreux termes inclus dans l'expression de l'énergie d'excès sont trop sensibles à la composition, et donc à d'infimes variations en teneur des multiples éléments rencontrés. Il ne faut donc considérer, du moins pour l'instant, que des modèles dont le degré de complexité est limité par l'importance du recouvrement en composition et par celle des erreurs expérimentales ( $T \pm 2\%$ ,  $P \pm 10\%$  en moyenne). La technique d'inversion totale de Tarantola et Valette (1982) basée sur la méthode des moindres carrés, pondérés par les erreurs expérimentales est particulièrement appropriée pour la réalisation de tels modèles, les incertitudes sur la pression et la température ainsi que le recouvrement en composition, étant décrits par une loi normale. Pour le domaine P-T-X d'applications possibles (Fig. 9), la prise en compte d'effets des conditions physiques sur  $\Delta S^\circ$  ou  $\Delta V^\circ$  introduit, même dans des conditions extrêmes, des corrections négligeables ( $T \pm 1\%$  et  $P \pm 5\%$ ) et ces paramètres peuvent donc être considérés comme des constantes, en première approximation. Les données expérimentales (Fig. 9) sont d'abord ajustées a priori pour un modèle de solution idéale. Si cet ajustement est imparfait, les paramètres de Margules nécessaires sont introduits, les données étant chaque fois ajustées avec l'ensemble des paramètres de l'équation.

Ainsi, le solvus du clinopyroxène, beaucoup plus sensible aux variations des conditions physiques que celui de l'orthopyroxène ( $K' \sim [1 - X_{Ca}^{M2}]_{cpx} / 0.95$  pour les conditions expérimentales) peut être parfaitement décrit jusqu'à 1400°C (exclusivement) par un modèle de solution idéale

$$T = \{5977 + 65.26P\} / \{2.457 - \ln K'\} \quad (49)$$

alors qu'un modèle plus général de solution régulière est nécessaire à hautes températures, le seul paramètre  $W_S$  restant suffisant pour une inversion optimale,

$$T = \{4053 + 54.66P\} / \{2.118 - 1.459X^2 - \ln K'\} \quad (50)$$

La nécessité absolue de ce paramètre supplémentaire met donc en défaut un modèle général de solution idéale pour des constituants fictifs (Saxena, 1981) dans les conditions de hautes températures réalistes pour les enclaves les plus profondes. Si la calibration simultanée des deux solvi (Lindsley et al., 1981) ne permet pas actuellement d'atteindre une précision suffisante pour la détermination conjointe des pressions et températures d'équilibre, la combinaison de cette équation et d'une relation empirique utilisant le rapport  $K_f = (X_{Ca}^{M2})_{opx} / (X_{Mg}^{M2})_{cpx}$  a priori peu sensible à la température, permet ces calculs. Ce paramètre fournit en effet un bon géobaromètre, au moins pour des pressions faibles à modérées (Mercier et al., 1984)

$$P(\text{GPa}) = 1.073 / (K_f + 0.028) - 1.65 \quad (51)$$

### 3 - Thermobarométrie dans le système MAS

Seules quelques rares données ponctuelles (Boyd et England, 1964; Anastasiou et Seifert, 1972) existaient avant les travaux de MacGregor (1974) sur la solubilité de Al dans l'enstatite coexistant tant avec le spinelle qu'avec le grenat. Malheureusement, si les résultats concernant le faciès à grenat se sont vus depuis confirmés, entre autres par des séries

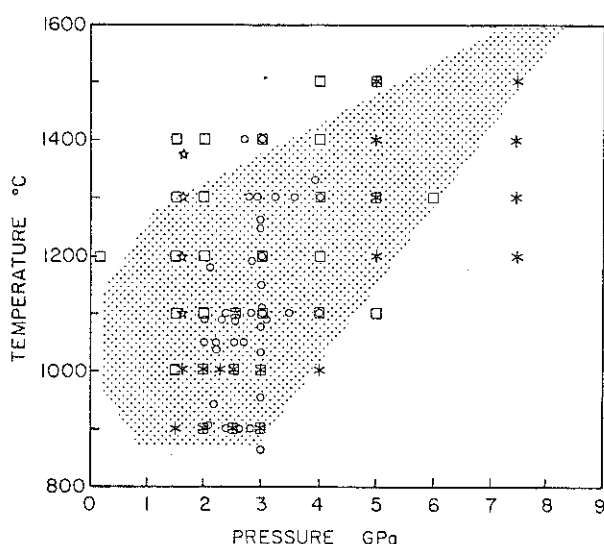


Figure 9 - Données expérimentales renversées disponibles pour les divers systèmes. Principales sources: CMS (carrés): Lindsley et Dixon, 1976; Perkins et Newton, 1980; Brey et Huth, 1983; MAS (cercles; f. à grenat seulement): Lane et Ganguly, 1980; Perkins et al., 1980; CMAS, f. à grenat (astérisques): Perkins et Newton, 1980; Yamada et Takahashi, 1983; CMAS, f. à spinelle (étoiles): Fujii, 1977. La région tramée correspond au domaine P-T d'où proviennent les échantillons naturels.

d'expériences renversées (Lane et Ganguly, 1980; Perkins et al., 1981), ceux du faciès à spinelle furent rapidement très controversés (Wood, 1975), n'étant pas simultanément compatibles avec les données du faciès à grenat et la limite des deux faciès. Dans les conditions expérimentales utilisées pour le faciès à spinelle, l'hétérogénéité des phases rend l'étude particulièrement difficile, comme le démontre le nombre très limité d'expériences réalisées avec succès depuis (Fujii, 1976). Ainsi, les meilleurs modèles pour ce faciès en système MAS (Fig. 10) sont largement basés sur une connaissance précise de la solubilité dans le faciès à grenat et de la limite des deux faciès (Danckwerth et Newton, 1978; Lane et Ganguly, 1980),

$$T = \{5036 + 202P\} / \{3.14 - \ln[X_{Al}^{M1} / (1 - X_{Al}^{M1})]\} \quad (52)$$

en accord avec le modèle de Mercier (1980) basé sur les données de Anastasiou et Seifert (1972) et de Fujii (1976). Toutefois, il convient de noter que les effets réciproques et ternaires de Cr sur Al mis en évidence par l'étude de paragenèses naturelles (Mercier, 1980) conduisent à proposer indépendamment pour celles-ci le thermobaromètre empirique

$$T = \{6309 + 845P\} / \{3.97 - \ln[X_{Al}^{M1} / (2 - X_{Al}^{M1})]\} \quad (53)$$

(le nombre 2 provient de la calibration initiale sur la base de 6 oxygènes) pour lequel diverses tentatives de calibration expérimentales ont, jusqu'à ce jour, échoué (Lindsley, comm. pers., 1979).

Pour le faciès à grenat, Lane et Ganguly (1980) présentent un modèle tenant compte des variations de  $\Delta S^\circ$  et de  $\Delta V^\circ$  en fonction des conditions physiques (essentiellement  $\partial S^\circ / \partial T$ ,  $\partial V^\circ / \partial P$  étant pratiquement négligeable). Cette méthode permet d'introduire une légère courbure dans le tracé des isoplètes (Fig. 10), mais l'effet des corrections pour la compressibilité et la chaleur spécifique est négligeable par rapport aux erreurs expérimentales (100% des données de Lane et Ganguly ajustées avec  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta V^\circ$  constants, pour un modèle de solution idéale). L'utilisation simultanée de données de Lane et Ganguly (1980) et de Perkins et al. (1981) mène alors à la relation

$$T = \{2916 + 1223P\} / \{2.762 - \ln(X_{Al}^{M1})\} \quad (54)$$

avec 92% des points ajustés pour des incertitudes de  $T \pm 1\%$  et  $P \pm 5\%$  (Fig. 1).

Bien que correspondant à des réactions de transfert au même titre que la solubilité mutuelle des pyroxènes, les réactions

complémentaires à celles décrivant la solubilité de Al dans les pyroxènes n'ont pas encore à ce jour été explicitement traitées sous cet angle. En ce qui concerne le faciès à grenat (hypersolubilité de Si dans cette phase), seules quelques expériences à très hautes pressions (Yamada et Takahashi, 1983) permettent un essai de calibration

$$T = (6009 - 5.74P) / (-1.78 - \ln K') \quad (5 \leq P \leq 10 \text{ GPa}) \quad (55)$$

alors que la solubilité de Si dans le spinelle n'a été que l'objet d'une calibration à partir d'échantillons naturels (Berger et al., 1982)

$$T = 15100 / [4.53 - \ln(\chi_{Si}^{Sp})] \quad (56)$$

$\chi_{Si}^{Sp}$  représentant Si total pour une formule à quatre oxygènes.

#### 4 - Les systèmes autres que binaires

Parmi les systèmes ternaires étudiés expérimentalement, le système CMAS est le plus directement applicable aux roches mantelliques. En précurseur, Boyd (1970) réalisa une série d'expériences permettant une détermination précise de la composition de phases à l'équilibre à 3 GPa et 1200°C. Passant sur quelques résultats contestables d'Akella (1976) expliqués depuis par des problèmes spécifiques à la technique expérimentale

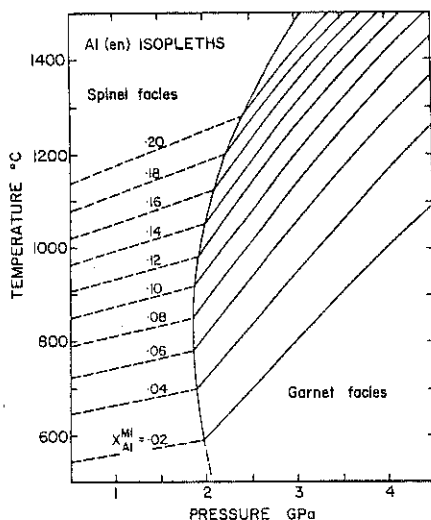


Figure 10 - Solubilité de Al dans l'orthopyroxène ( $X_{Al}^{Opx} = X_{Py}^{Opx} / 2$ ) pour l'ensemble des faciès à grenat et à spinelle (système MAS). Modèle à isoplètes courbes d'après Lane et Ganguly (1980).

adoptée (Howells et O'Hara, 1978), les premiers travaux significatifs sur ce système dans le faciès à spinelle datent de 1977, avec Dixon et Presnall (1977) et Fujii (1977) qui rapportent simultanément que la solubilité mutuelle des pyroxènes est réduite par la présence de Al pour le faciès à spinelle. Toutefois, cette solubilité était alors exprimée sous forme du rapport  $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ , et aucune différence significative n'est en fait observée lorsque les teneurs en Ca sont exprimées en valeurs absolues ( $x_{\text{Ca}}^{\text{Cpx}}$ ). Pour le faciès à grenat, deux jeux de données importants ont été obtenus par Perkins et Newton (1980) jusqu'à 4 GPa, et par Yamada et Takahashi (1983) de 5 à 10 GPa, ces expériences renversées indiquant une solubilité réduite de Al pour le système CMAS, alors que la solubilité de Ca n'est toujours pas affectée. Les expériences à hautes pressions de Yamada et Takahashi (1983) présentent en outre l'intérêt de contraindre les modèles CMS et MAS dans les domaines P-T où leur extrapolation est nécessaire (Fig. 9). Enfin, Jenkins et Newton (1979) en déterminant avec précision la limite du faciès à spinelle et du faciès à grenat, permettent d'estimer indirectement la solubilité de Al dans le faciès à spinelle pour le système CMAS suivant une méthode analogue à celle développée par Wood (1975) et Danckwerth et Newton (1978). Rappelons seulement qu'en absence de données sur l'effet de Cr, de tels modèles semblent inapplicables aux roches naturelles du faciès à spinelle.

Le système ternaire CFMS est par contre le plus approprié pour l'étude des roches crustales du faciès granulite, en raison des importantes variations observées pour la teneur en Fe. A la suite de travaux préliminaires de Ross et Huebner (1975), de nombreux auteurs proposèrent des calibrations pour la solubilité mutuelle des pyroxènes en système CFMS (Ishii, 1975; Ross et Huebner, 1979; Kretz, 1982; Lindsley et Andersen, 1983), la plupart d'entre elles étant seulement applicables à des domaines restreints de composition. Un jeu remarquable de données renversées (Lindsley, 1983) à 1 bar (800-1200°C) et 15 kbar (800-1000°C; Fig. 11) permet enfin une calibration numérique fine. Le passage du système CMS au système CFMS conduit à une réduction simultanée des teneurs en Ca et Mg, suivant un rapport variable, sensible à la température. L'utilisation de l'expression  $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$  initialement proposée par Boyd (Davis et Boyd, 1966) ne permet donc pas de correction valable pour l'effet de Fe. Enfin, les pyroxènes de ce système illustrent un rare cas de réactions de transfert pour les éléments Fe et Mg (assemblage invariant aug-pig-opx).

En ce qui concerne les autres systèmes, les travaux les plus anciens, et sans doute peu fiables, correspondent à des systèmes "naturels" (Green et Ringwood, 1967; Akella et Boyd, 1974) ou d'intérêt limité (CMAS + Mn; Finnerty, 1977). Seules les données FMAS et CFMAS de Wood (1974) restent d'actualité, bien que non renversées, complétant le travail récent de Harley et Green (1982) sur ces mêmes systèmes, mais pour le couple opx-qt (expériences renversées). L'introduction de Fe dans le système MAS abaisse la solubilité de Al. Enfin, des expériences récentes de rééquilibrage de phases naturelles (Mori et Green, 1978) et l'étude en systèmes complexes de la transition entre faciès à spinelle et faciès à grenat (O'Neill, 1981) fournissent une excellente base de données pour tester les modèles dérivés de systèmes simples et calculer les termes de correction supplémentaires pour les interactions avec d'autres éléments, l'effet le plus important, déjà signalé, étant celui de Cr sur la solubilité de Al. Par combinaison de toutes les données thermobarométriques obtenues pour l'ensemble des ces systèmes, de nombreux géothermobaromètres peuvent donc être établis pour le système CFMAS, voire CFMCAS,  $\text{CaO-FeO-MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

L'extrapolation aux systèmes naturels de relations thermobarométriques, mêmes calibrées pour des systèmes aussi complexes que CFMCAS, implique quelques calculs simples sur les formules structurales afin d'obtenir des fractions atomiques normalisées pour ce système. Les corrections pour les molécules sodiques des pyroxènes (Mercier, 1976; 1980) fournissent un bon exemple de ces calculs. En première approximation, seul le clinopyroxène présente des teneurs significatives en Na et, sans corrections appropriées, cet élément engendre une dispersion considérable des conditions estimées (Mercier et Carter, 1975; Mori et Green, 1983). Cet

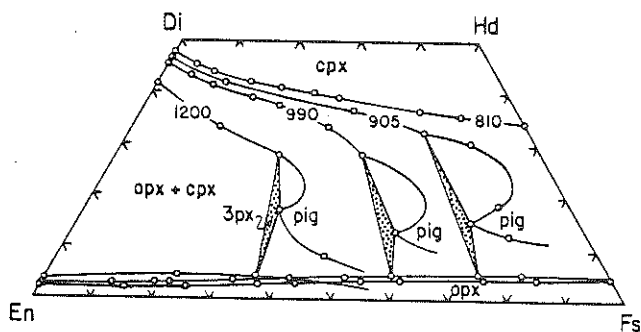


Figure 11 - Système CFMS: le quadrilatère Di-Hd-En-Fs à 1,5 GPa (Lindsley, 1980; 1983).



élément reflète donc la composition du système et la teneur en Na du pyroxène n'est pas fonction des conditions d'équilibre. Comme Na est contraint par sa taille à résider dans les sites M2, également occupés par Ca, le nombre de sites M2 disponibles pour Ca ou Mg en présence de Na est réduit proportionnellement à la teneur en cet élément, d'où l'utilisation d'une valeur normalisée

$$Ca^* = Ca/(1-Na) \quad (57)$$

en accord avec l'approche plus rigoureuse de la mécanique statistique. L'excellente cohérence et la bonne corrélation entre les conditions physiques estimées à partir de chacun des pyroxènes démontrent que cette correction est effectivement valable. En ce qui concerne Al, il convient alors de soustraire la fraction de cet élément entrant dans des molécules de type jadéite, cette fraction étant de nouveau indépendante des conditions physiques. Dans le faciès à spinelle, l'augmentation de Al proportionnelle à celle de Na montre que cet élément est essentiellement présent sous forme de jadéite, sans qu'une relation précise puisse être établie (Mercier, 1976). Par contre, pour le faciès à grenat (Mercier, 1980), d'excellentes corrélations indiquent que Na se répartit dans des proportions quasi-constantes entre les trois molécules sodiques, jadéite (Al), acmite ( $Fe^{3+}$ ) et ureyite (Cr), soit 56%, 25% et 18%, respectivement. Considérant que Al se répartit différemment entre le site tétraédrique et le site octaédrique, Cr n'entrant pas dans les sites tétraédriques, on obtient  $x_{Al}^{M1} = (A + 0.56Na)/2$  et  $x_{Al}^{TB1} = (Al + Cr - 0.18Na)/2$ , avec  $A$  représentant la teneur en Al sensible aux conditions physiques en site M1", soit  $\{Al - Cr - 0.38Na\}$  pour le faciès à grenat. De plus,  $A$  subit tout comme Ca l'effet de la préemption d'un nombre de sites égaux à Na pour les ions trivalents qui lui sont associés, d'où la valeur normalisée  $A^*$  pour  $x_{Al}^{M1}$ ,

$$Al^* = (Al - Cr - 0.38Na)/2(1-Na) \quad (58)$$

## 5 - Applications

Les effets de tels éléments ne sont certes pas négligeables, d'autant plus que l'hétérogénéité du manteau à l'échelle régionale peut induire des artéfacts en absence de corrections. Le meilleur exemple est donné par le tout premier géotherme construit à partir de données thermobarométriques. Boyd (1973; Fig. 12) compara directement la valeur du rapport  $Ca/(Ca+Mg)$  et du pourcentage pondéral de  $Al_2O_3$  aux quelques données expérimentales alors disponibles: sans aucune correction, les conditions

d'équilibre des phases naturelles décrivent un géotherme avec une inflexion prononcée, mais une correction grossière des valeurs utilisées (Fig. 12B) est suffisante pour pratiquement aligner l'ensemble des points.

Même avec des techniques éprouvées appliquées à des échantillons de qualité non rééquilibrés lors de leur mise en place et à des solutions solides facilement rééquilibrées dans les conditions mantelliques à l'échelle des temps géologiques (Wood, 1974), des artéfacts liés à la cinétique des réactions peuvent encore se produire (Fig.13). Aux plus basses températures, les compositions des phases ne semblent, en effet, plus appropriées pour déterminer les conditions d'équilibre: la diffusion de Al est apparemment arrêtée vers 950-1050°C suivant la valeur de la contrainte différentielle.

Enfin, les échantillons les plus profonds sont caractérisés par un clinopyroxène subcalci que dont les propriétés (Fig. 8) rappellent le pyroxène de hautes températures de O'Hara (1975; §III.2) pour lequel aucun jeu de données expérimentales n'est actuellement disponible.

Malgré ces difficultés, les méthodes de thermobarométrie pyroxénique permettent de construire des paléogéothermes (Mercier, 1980a) et donc d'essayer de modéliser l'état thermique du manteau supérieur en

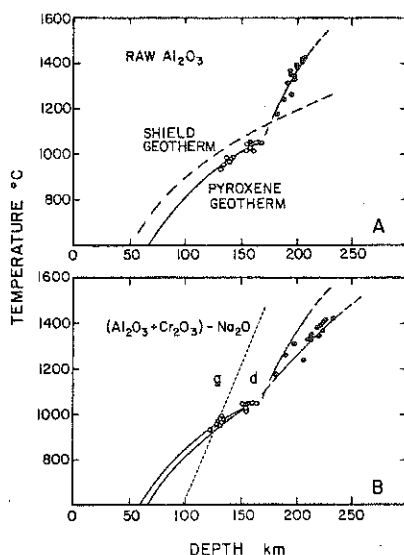


Figure 12 - Redressement du géotherme "en genou" de Boyd (1973) par simple correction empirique pour les effets de Cr et Na. Géotherme continental de Clark et Ringwood (1964) en tiretés et limite de stabilité graphite/diamant en pointillés.

trois dimensions ainsi que son évolution. Ces géothermes se regroupent en trois catégories principales (Fig. 13), soit, du gradient thermique le plus élevé au gradient le plus faible, un type spécifique au coeur des rifts et des rides, un autre valable pour la lithosphère océanique ancienne et les zones continentales jeunes et/ou en extension et, enfin, un troisième caractérisant les cratons précambriens. D'autre part, la connaissance de la profondeur d'origine des enclaves ultramafiques permet évidemment de construire de nombreux types de modèles régionaux de lithosphères (Mercier, 1980b), tant chimiques et pétrologiques que physiques (rhéologie, élasticité), mais aussi d'évaluer quantitativement certains aspects de la dynamique éruptive profonde des magmas alcalins.

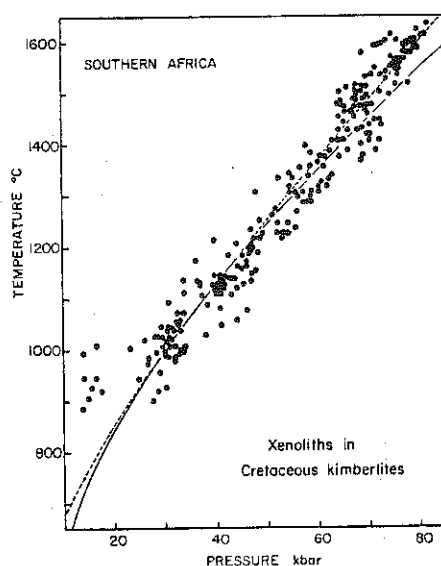


Figure 13 - Construction d'un géotherme pyroxénique: dans ce cas, seules les estimations de température comprises entre 1050 et 1470°C sont significatives (voir le texte).

L'amélioration des techniques de geothermobarométrie pyroxénique et leur application aux roches d'origine profonde semblent donc être riches en promesses pour la compréhension géodynamique de notre globe et justifient pleinement l'intérêt qu'elles suscitent actuellement.

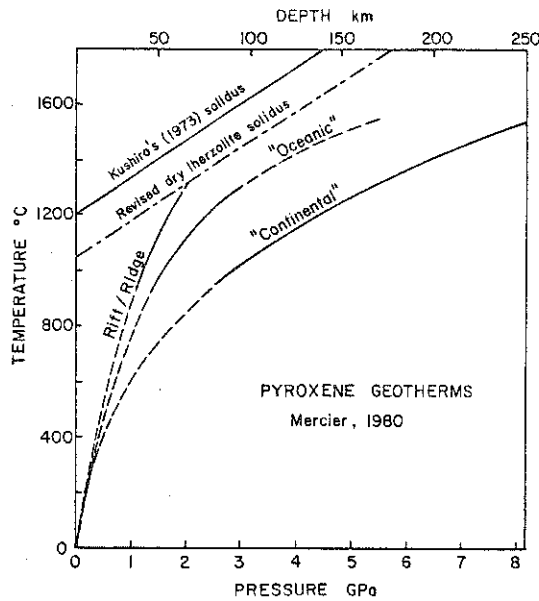


Figure 14 - Géothermes pyroxéniques. Les lignes continues indiquent les segments définis par les méthodes géothermobarométriques. Solidus révisé basé sur des expériences de fusion, contrôlées par traçage radioactif (Mysen et Kushiro, 1977).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AKELLA J. (1976) Garnet-pyroxene equilibria in the system  $\text{CaSiO}_3$ - $\text{MgSiO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and in a natural mineral mixture.  
*Amer. Mineral.* 61, 589-598
- AKELLA J., BOYD F.R. (1974) Petrogenetic grid for garnet peridotites.  
*Carnegie Inst. Washington Yearb.* 73, 269-273
- ALLEN E.T., WHITE W.P., WRIGHT F.E., LARSEN E.S. (1909) Diopside and its relation to calcium and magnesium metasilicate.  
*Am. J. Sci.* 177, 1-47
- ANASTASIOU P., SEIFERT F. (1972) Solid solubility of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in enstatite at high temperatures and 1-5 kbar water pressure.  
*Contr. Miner. Petrol.* 34, 272-287
- ATLAS L. (1952) The polymorphism of  $\text{MgSiO}_3$  and solid-state equilibria in the system  $\text{MgSiO}_3$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ .  
*J. Geol.* 60, 125-147
- BARTH T.F.W. (1951) The feldspar geological thermobarometers.  
*Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.* 82, 143-154
- BERGER E., VANNIER M. (1978) Un géothermomètre reposant sur le partage du nickel et du magnésium entre olivine et orthopyroxène: application à l'étude des péridotites.  
*C. R. Acad. Sc. Paris* 286, 733-736.
- BERGER E., FROT G., LEHMANN J., MARION C., VANNIER M. (1982) Un géothermomètre potentiel très sensible, reposant sur la teneur en silicium des spinelles de paragenèses à olivines.  
*C. R. Acad. Sc. Paris* 294, 733-736.
- BOETTCHER A.L. (ed) (1976) Geothermometry-Geobarometry.  
*Am. Mineral.* 61, 549-824
- BOWEN N.L. (1914) The ternary system: diopside-forsterite-silica.  
*Am. J. Sci.* 188, 207-264
- BOYD F.R. (1970) Garnet peridotites and the system  $\text{CaSiO}_3$ - $\text{MgSiO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
*Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.* 3, 63-75
- BOYD F.R. (1973) A pyroxene geotherm.  
*Geochem. Cosmochem. Acta* 37, 2533-2546
- BOYD F.R., ENGLAND J.L. (1964) The system enstatite-pyroxene.  
*Carnegie Inst. Washington Yearb.* 63, 157-161
- BOYD F.R., SCHAIRER J.F. (1964) The system  $\text{MgSiO}_3$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ .  
*J. Petrol.* 5, 275-309

- BRADLEY R.S. (1962) Thermodynamic calculations on phase equilibria involving fused salts. Pt. II. Solid solutions and application to olivines.  
Am. J. Sci. 260, 550-554
- BREY G., HUTH J. (1983) The enstatite-diopside solvus to 60 kbar.  
Dev. Petrol. 9, 257-264
- CLARK S.P. Jr., RINGWOOD A.E. (1964) Density distribution and constitution of the mantle.  
Rev. Geophys. Space Phys. 2, 35-68
- DANCKWERTH P.A., NEWTON R.C. (1978) Experimental determination of the spinel peridotite to garnet peridotite reaction in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  in the range 900-1100°C and  $Al_2O_3$  isopleths of enstatite in the spinel field.  
Contr. Miner. Petrol. 66, 189-201
- DAVIDSON P.M., GROVER J., LINDSLEY D.H. (1982)  $(Ca,Mg)_2Si_2O_6$  Clinopyroxenes: a solution model based on nonconvergent site-disorder.  
Contrib. Mineral. Petrol. 80, 88-102
- DAVIS B.T.C., BOYD F.R. (1966) The join  $Mg_2Si_2O_6CaMgSi_2O_6$  at 30 kbar pressure and its application to pyroxenes from kimberlites.  
J. Geophys. Res. 71, 3567-3576
- DIXON J.R., PRESNALL D.C. (1977) Geothermometry and geobarometry of synthetic spinel lherzolite in the system  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ .  
Intern. Kimberlite Conf. 2, Ext. Abstr., 85-87
- FINNERTY A.A. (1982) Analytical uncertainty and mantle paleogeotherms.  
EOS. 63, 1134
- FINNERTY T.A. (1977) Exchange of Mn, Ca, Mg and Al between synthetic garnet, orthopyroxene, clinopyroxene and olivine.  
Carnegie Inst. Washington Yearb. 76, 572-579
- FINNERTY T.A., BOYD F.R. (1978) Pressure-dependent solubility of calcium in forsterite coexisting with diopside and enstatite.  
Carnegie Inst. Washington Yearb. 77, 713-717
- FUJII T. (1976) Solubility of  $Al_2O_3$  in enstatite coexisting with forsterite and spinel.  
Carnegie Inst. Washington Yearb. 75, 566-571
- FUJII T. (1977) Pyroxene equilibria in spinel lherzolite.  
Carnegie Inst. Washington Yearb. 76, 569-572
- GANGULY J., GHOSE S. (1979) Aluminous orthopyroxene: order-disorder, thermodynamic properties and petrologic implications.  
Contrib. Mineral. Petrol. 69, 375-385
- GREEN D.H., RINGWOOD A.E. (1967) The stability fields of aluminous pyroxene peridotite and garnet peridotite and their relevance in upper-mantle structure.  
Earth Planet. Sc. Lett. 3, 151-160

- GROVER J.E. (1980) Thermodynamics of pyroxenes.  
Rev. Mineral. 7, 341-414
- HARLEY S.L., GREEN D.H. (1982) Garnet-orthopyroxene barometry for granulites and peridotites.  
Nature 300, 697-701
- HOLLAND T.J.B., NAVROTSKY A., NEWTON R.C. (1979) Thermodynamic parameters of  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  pyroxenes based on regular solution and cooperative disordering models.  
Contrib. Mineral. Petrol. 69, 337-344
- HOWELLS S., O'HARA M.J. (1975) Paleogeotherms and the diopside-enstatite solvus.  
Nature 254, 406-408
- HOWELLS S., O'HARA M.J. (1978) Low solubility of alumina in enstatite and uncertainties in estimated paleogeotherms.  
Trans. R. Soc. London A288, 471-486
- ISHII T. (1975) The relations between temperature and composition of pigeonite in some lavas and their application to geothermometry.  
Mineral. J. 8, 48-57
- JENKINS D.M., NEWTON R.C. (1979) Experimental determination of the spinel peridotite to garnet peridotite inversion at 900°C and 1000°C in the system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , and at 900°C with natural garnet and olivine.  
Contrib. Mineral. Petrol. 68, 407-419
- KERRICK D.M., DARKEN L.S. (1975) Statistical thermodynamic models for ideal oxide and silicate solid-solutions with application to plagioclase.  
Geochem. Cosmochem. Acta 39, 1431-1442
- KRETZ R. (1982) Transfer and exchange equilibria in portion of the pyroxene quadrilateral as deduced from natural and experimental data.  
Geochem. Cosmochem. Acta 46, 411-422
- KUSHIRO I. (1969) The system forsterite-diopside-silica with and without water at high pressures.  
Am. J. Sc. 267A, 269-294
- KUSHIRO I. (1972) Determination of liquidus relations in synthetic silicate systems with electron probe analysis: the system forsterite-diopside-silica at 1 atm.  
Amer. Mineral. 57, 1260-1271
- KUSHIRO I. (1973) Partial melting of garnet lherzolites from kimberlite at high pressures. In: "Lesotho kimberlites", P.H. Nixon ed., L.N.D.C., Maseru, Lesotho, 294-299
- LANE D.L., GANGULY J. (1980)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  solubility in orthopyroxene in the system  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : a reevaluation and mantle geotherms.  
J. Geophys. Res. 85, 6963-6972

- LINDSLEY D.H. (1962) Investigations in the system  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .  
Carnegie Inst. Washington Yearb. 61, 100-106
- LINDSLEY D.H. (1963) Equilibrium relations of coexisting pairs of Fe-Ti oxides.  
Carnegie Inst. Washington Yearb. 62, 60-66
- LINDSLEY D.H. (1980) Phase equilibria of pyroxenes at pressures over one atmosphere.  
Rev. Mineral. 7, 289-306
- LINDSLEY D.H. (1983) Pyroxene thermometry.  
Amer. Mineral. 68, 477-493
- LINDSLEY D.H., ANDERSEN D.J. (1983) A two-pyroxene thermometer.  
J. Geophys. Res. 88, A887-A906
- LINDSLEY D.H., DIXON S. (1976) Diopside-enstatite equilibria at 850°C to 1400°C, 5 to 35 kbar.  
Amer. J. Sc. 276, 1285-1301
- LINDSLEY D.H., GROVER J.E., DAVIDSON P.M. (1981) The thermodynamics of the  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$  join: a review and an improved model.  
Adv. Phys. Geochem. 1, 149-175
- LONGHI J., BOUDREAU A.E. (1980) The orthoenstatite liquidus field in the system forsterite-diopside-silica.  
Am. Mineral. 65, 563-573
- MACGREGOR I.D. (1974) The system  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : solubility of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions.  
Am. Mineral. 59, 110-119
- MERCIER J-C.C. (1976) Single-pyroxene geothermometry and geobarometry.  
Amer. Mineral. 61, 603-615
- MERCIER J-C.C. (1980) Single-pyroxene thermobarometry.  
Tectonophysics 70, 1-37
- MERCIER J-C.C. (1980b) Magnitude of the continental lithospheric stresses inferred from rheomorphic petrology.  
J. Geophys. Res. 85, 6293-6303
- MERCIER J-C.C., CARTER N.L. (1975) Pyroxene geotherms.  
J. Geophys. Res. 80, 3349-3362
- MERCIER J-C.C., BENOIT V., GIRARDEAU J. (1983) Equilibrium state of diopside-bearing harzburgites from ophiolites: geobarometric and geodynamic implications.  
Contrib. Mineral. Petrol. (in press)
- MORI T., GREEN D.H. (1975) Pyroxenes in the system  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$  at high pressure.  
Earth Planet. Sc. Lett. 26, 277-286



- MORI T., GREEN D.H. (1976) Subsolidus equilibria between pyroxenes in the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system at high pressures and temperatures. *Am. Mineral.* 61, 616-625
- MORI T., GREEN D.H. (1978) Laboratory duplication of phase equilibria observed in natural garnet lherzolites. *J. Geol.* 86, 83-97
- MYSEN B.O., KUSHIRO I. (1977) Compositional variations of coexisting phases with degree of melting of peridotite in the upper mantle. *Am. Mineral.* 62, 843-865
- NAVROTSKY A., LOUCKS D. (1977) Calculation of subsolidus phase relations in carbonates and pyroxenes. *Phys. Chem. Minerals* 1, 109-127
- NEHRU C.E., WYLLIE P.J. (1974) Electron-microprobe measurement of pyroxenes coexisting with H<sub>2</sub>O-undersaturated liquid in the join CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O at 30 kbar with application to geothermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.* 48, 221-228
- NIXON P.H. (ed.) (1973) Lesotho Kimberlites. Lesotho Nat. Dev. Corp., Maseru, Lesotho, 1-350
- NIXON P.H., BOYD F.R. (1979) Garnet-bearing lherzolites and discrete nodule suites from the Malaita alnoite, Solomon Islands, S.W. Pacific, and their bearing on oceanic mantle composition and geotherm. In: The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics, F.R. Boyd and H.O.A. Meyer eds, Amer. Geophys. Union, 400-423
- O'HARA M.J. (1967) Mineral parageneses in ultrabasic rocks. in: "Ultramafic and related rocks", P.J. Wyllie ed., Wiley, New York, 393-403
- O'HARA M.J. (1975) Pyroxene grids, paleogeotherms and a new mineral facies in the upper mantle. *Int. Conf. Geothermometry Geobarometry Ext. Abstr.*, Penn. State Univ., Pennsylvania, 123-126
- O'NEILL H.StC. (1981) The transition between spinel lherzolite and garnet lherzolite and its use as a geobarometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* 77, 185-194
- O'NEILL H.StC., WOOD B.J. (1979) An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* 70, 59-70
- PERKINS D.III, NEWTON R.C. (1980) The composition of coexisting pyroxenes and garnet in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 900°-1100°C and high pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75, 291-300
- PERKINS D. III, HOLLAND T.J.B., NEWTON R.C. (1981) The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents of enstatite in equilibrium with garnet in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 15-40 kbar and 900-1600°C. *Contr. Miner. Petrol.* 78, 99-109

- POWELL R. (1978) The thermodynamics of pyroxene geotherms.  
Philos. Trans. Roy. Soc. London A288, 457-469
- PRESNALL D.C. (1976) Alumina content of enstatite as a geothermometer.  
Contrib. Mineral. Petrol. 61, 582-588
- ROSS M., HUEBNER J.S. (1975) A pyroxene thermometer based on temperature-composition relationships of naturally occurring orthopyroxene, pigeonite, and augite.  
Int. Conf. Geothermometry Geobarometry Ext. Abstr., Penn. State Univ., Pennsylvania
- ROSS M., HUEBNER J.S. (1979) Temperature-composition relationships between naturally occurring augite, pigeonite, and orthopyroxene at one bar pressure.  
Amer. Mineral. 64, 1133-1155
- SAXENA S.K. (1981) Fictive component model of pyroxene and multicomponent phase equilibria.  
Contrib. Mineral. Petrol. 78, 345-351
- SAXENA S.K. (ed.) (1982a) Advances in Physical Geochemistry.  
Adv. Phys. Geochem. 2, 1-353
- SAXENA S.K. (1982b) Computation of multicomponent phase equilibria.  
Adv. Phys. Geochem. 2, 225-241
- SAXENA S.K., NEHRU C.E. (1975) Enstatite-diopside solvus and geothermometry.  
Contr. Miner. Petrol. 49, 259-267
- TARANTOLA A., VALETTE B. (1982) Generalized non linear inverse problems solved using the least-square criterion.  
Rev. Geophys. Sp. Phys. 20, 219-232
- TEMKIN M. (1945) Mixtures of fused salts as ionic solutions.  
Acta Physicochim. 20, 411-420
- THOMPSON J.B. (1967) Thermodynamic properties of simple solid solutions.  
in: "Researches in Geochemistry". P.H. Abelson ed., Wiley, N.Y., 340-361
- WARNER R.D., LUTH W.C. (1974) The diopside-orthoenstatite two-phase region in the system  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ .  
Am. Mineral. 59, 98-109
- WEAST R.C., ASTLE M.J. (1981) CRC Handbook of Chemistry and Physics.  
CRC Press, Boca Raton, Florida.
- WELLS P.R.A. (1977) Pyroxene thermometry in simple and complex systems.  
Contrib. Mineral. Petrol. 62, 129-139
- WOOD B.J. (1974) The solubility of alumina in orthopyroxene coexisting with garnet.  
Contrib. Mineral. Petrol. 46, 1-15

- WOOD B.J. (1975) The application of thermodynamics to some subsolidus equilibria involving solid solutions.  
Fortschr. Miner. 52, 21-45
- WOOD B.J., BANNO S. (1973) Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene clinopyroxene relationships in simple and complex systems.  
Contrib. Mineral. Petrol. 42, 109-124
- WOOD B.J., NICHOLLS J. (1978) The thermodynamic properties of reciprocal solid solutions.  
Contrib. Mineral. Petrol. 66, 389-400
- YAMADA H., TAKAHASHI E. (1983) Subsolidus phase relations between coexisting garnet and two pyroxenes at 50 to 100 kbar in the system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .  
Dev. Petrof. 9, 247-256
- YANG H., FOSTER W.R. (1972) Stability of iron-free pigeonite at atmospheric pressure.  
Am. Mineral. 57, 1232-1241

## CHAPITRE IX

### APPLICATIONS DES MÉTHODES GÉOTHERMOBAROMÉTRIQUES AUX PARAGÉNÈSES MINÉRALES DES ROCHES VOLCANIQUES

René C. MAURY et Philippe d'ARCO

APPLICATIONS DES METHODES GEOTHERMOBAROMETRIQUES AUX  
PARAGENESES MINERALES DES ROCHES VOLCANIQUES

René C. MAURY et Philippe D'ARCO

I - INTRODUCTION

1 - Considérations générales

Les roches volcaniques, considérées du point de vue de l'application des géothermomètres et géobaromètres minéralogiques, présentent des caractéristiques spécifiques, les unes favorables et ouvrant de très larges possibilités, d'autres défavorables, limitant alors l'intérêt des résultats obtenus.

Parmi les avantages potentiels viennent en premier lieu ceux résultant du refroidissement très rapide, voire de la trempe, que subissent ces roches lors de leur mise en place en surface ou à proximité de celle-ci : les compositions des phases minérales sont figées à haute température, et, dans les roches volcaniques récentes tout au moins, on observe peu de réarrangements subsolidus ; on y rencontre très fréquemment des phases vitreuses analysables (obsidiennes, ponces ; inclusions vitreuses dans les minéraux ; mésostases vitreuses) permettant l'application directe de géothermobaromètres basés sur les équilibres minéraux-liquides (Carron, ce volume) ; enfin, point très important, les mésostases de la plupart des roches volcaniques peuvent être considérées comme cristallisées en surface, sous des pressions égales à, ou voisines de 1 bar : dans les équations géothermobarométriques, les termes comportant le facteur  $(P-1)$  seront donc nuls, ce qui permet de très nombreuses simplifications. Enfin, point non négligeable, les mesures thermométriques directes effectuées sur les volcans actifs fournissent de nombreuses références qu'il est utile de comparer aux estimations obtenues.

En revanche, le refroidissement rapide des roches volcaniques est à l'origine de très importants écarts par rapport à l'équilibre, notamment au niveau des minéraux des mésostases ; ces écarts se traduisent usuellement par des variations considérables dans la composition des microlites ("évolutions de trempes" ou "quench trends"), et par l'importance des zonages compositionnels, notamment près de la périphérie des phénocristaux. Aussi, d'une manière générale, les hétérogénéités de composi-

tion des minéraux d'une même roche sont-elles beaucoup plus importantes dans le domaine du volcanisme que dans ceux du plutonisme ou du métamorphisme.

## 2 - Le problème des critères d'équilibre et des stades successifs de cristallisation

En raison de ces hétérogénéités, il est donc essentiel de déterminer, dans une roche volcanique donnée, quelles sont les compositions des minéraux susceptibles de coexister à l'équilibre. Or, l'ordre précis de cristallisation est souvent difficile à déterminer en lame mince, et, dans la plupart des travaux utilisant les géothermobaromètres, on admet que l'équilibre a été réalisé en l'absence de "preuve" pétrographique de déséquilibre traduite par des structures caractéristiques (par exemple, des olivines ou des quartz entourés d'auréoles "réactionnelles" de pyroxènes). On utilise souvent également des critères chimiques : ainsi, notamment, le fait que des silicates ferromagnésiens d'une même roche (olivines, orthopyroxènes, clinopyroxènes, amphiboles) aient des rapports  $Fe/Fe+Mg$  équivalents plaide en faveur de leur coexistence possible à l'équilibre.

Lorsque les zonages chimiques sont importants se pose, de plus, le problème du choix des compositions à prendre en compte pour les calculs géothermobarométriques. A titre d'exemple est présentée en figure 1 la séquence schématique de cristallisation d'une andésite basique. On constate que :

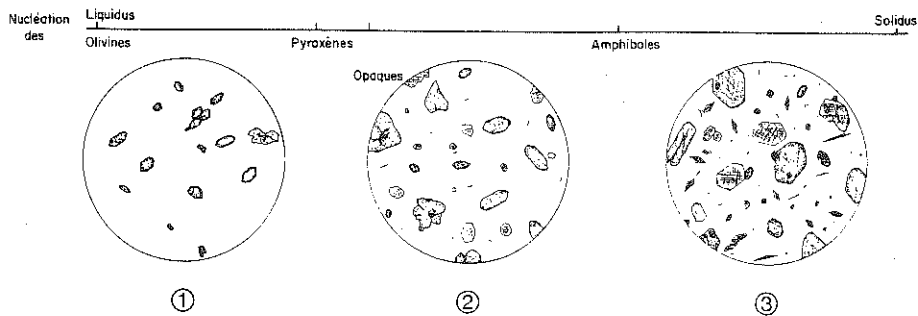
- les différentes phases apparaissent successivement lors d'une séquence de cristallisation à températures décroissantes ;
- l'équilibre est réalisé zone par zone (exemple : la zone périphérique d'une olivine a pu cristalliser en même temps que le cœur d'une amphibole) ;
- la taille atteinte par les minéraux dépend principalement de leur vitesse de croissance, très variable d'une espèce à l'autre.

En résumé, les minéraux "non en déséquilibre" ne sont pas en équilibre globalement, mais seulement au niveau de zones privilégiées : leur(s) zone(s) co-génétique(s) et synchrone(s).

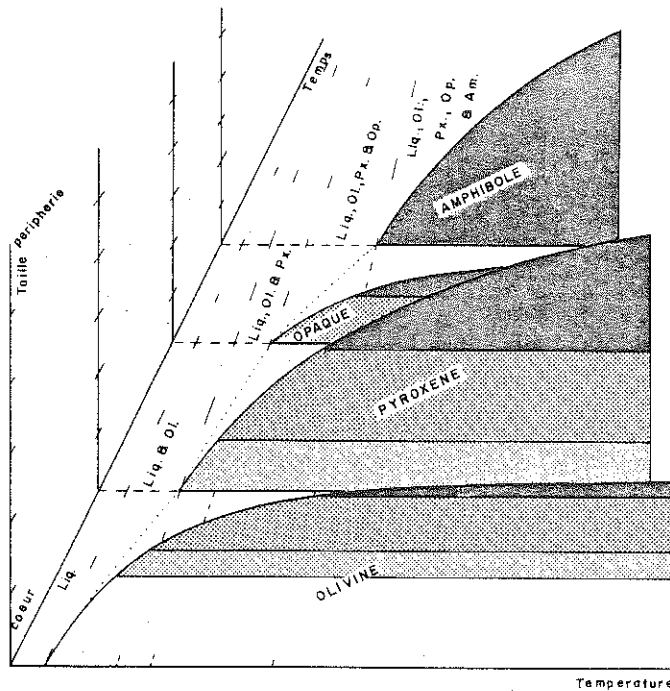
Dans la plupart des cas, on se limitera, pour les roches volcaniques, à la distinction de deux générations successives de cristaux d'une même phase :

- Les phénocristaux, présents soit en individus isolés, soit en inclusions dans d'autres cristaux ; l'indication la plus intéressante d'une syncristallisation est la présence simultanée d'inclusions d'une phase A dans une phase B et réciproquement. Les analyses doivent alors être effectuées aussi près que possible de la limite de l'inclusion : en effet, rien n'indique, même si la phase A est incluse dans la phase B, que la totalité de la seconde soit postérieure à la première.

- Les microlites, qui, dans les roches volcaniques, cristallisent en général lors de la mise en place (sensu lato) ou immédiatement après celle-ci. L'extrême périphérie des phénocristaux a, en général, une composition comparable à celle des microlites,



A : Représentation schématique des divers stades de la cristallisation des minéraux ferro-magnésiens d'une andésite basique ; 1 : nucléation et croissance des olivines ; 2 : nucléation des pyroxènes alors que les olivines continuent leur croissance ; 3 : nucléation et croissance des amphiboles alors que la cristallisation des olivines se termine (?) et que celle des pyroxènes se poursuit.



B : Diagramme interprétatif : les figurés correspondent aux zones de cristallisation synchrone des différentes espèces - En ordonnée est représentée de façon purement qualitative la taille atteinte par les cristaux (on remarquera la vitesse de croissance faible des minéraux opaques, et celle très élevée des amphiboles).

Figure 1 : Schéma interprétatif de la cristallisation d'une andésite basique (D'Arco, 1982)

indiquant un stade terminal de croissance équivalent.

### 3 - Conséquences des problèmes liés à la caractérisation de l'équilibre

Deux points importants peuvent être retenus de la discussion précédente :

- seules les phases semblant s'être développées simultanément peuvent être considérées comme à l'équilibre ; pour chacune d'entre elles, les analyses ponctuelles à la microsonde peuvent être assimilées à des analyses de couches de croissance ;

- il est habituellement impossible de déterminer, au sein d'une paragenèse, les zones de cristallisation synchrone des différents minéraux.

Or, la plupart des auteurs appliquant la géothermométrie aux roches volcaniques utilisent pour leurs calculs, soit des analyses moyennes des différentes phases, soit des analyses "représentatives" de ces dernières.

Dans le premier cas, les variations de composition sont systématiquement négligées ; dans le second, la "représentativité" de l'analyse choisie est subjective. Il nous paraît donc préférable, afin de ne négliger aucune information sur la composition des phases en présence, de pratiquer les calculs géothermométriques selon les critères suivants (D'Arco et al., 1981) :

- a) Les analyses sont regroupées par "générations" de cristaux (phénocristaux et microlites par exemple) ; les xénocristaux doivent être étudiés séparément, un par un, avec leurs inclusions ;

- b) On retient dans chaque groupe toutes les analyses disponibles présumées de bonne qualité (total analytique correct, formule structurale équilibrée) ;

- c) Toutes les analyses des phases appartenant au même stade de cristallisation sont combinées. Les résultats sont représentés graphiquement par un nuage de points, dont les positions extrêmes ont probablement peu de signification pétrogénétique ; la zone à densité maximale de points peut, par contre, être utilisée pour la discussion pétrologique. Le caractère plus ou moins dispersé du nuage de points permet d'estimer empiriquement une "incertitude" relative au résultat.

### 4 - Principaux géothermomètres couramment appliqués aux paragenèses volcaniques

Leur liste est présentée en tableau I ; elle n'inclut ni les géothermomètres basés sur des paragenèses peu courantes dans les roches volcaniques (associations contenant du grenat, par exemple ; voir Fabriès, ce volume), ni les géothermomètres actuellement discrédités ou de fiabilité douteuse, comme les couples olivine-clinopyroxène (Powell et Powell, 1974), orthopyroxène-ilménite et clinopyroxène-ilménite (Bishop, 1980), plagioclase-feldspath potassique (Stormer, 1975 ; Powell et



Powell, 1977a). Les très nombreux travaux expérimentaux d'intérêt géothermométrique évident mais ne comportant pas de formulation explicite des relations température-composition n'ont également pas été pris en considération.

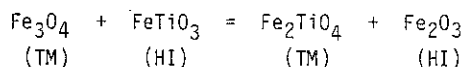
La plupart de ces géothermomètres étant traités par ailleurs dans ce volume (J.-P. Carron ; J. Fabriès ; J.-C. Mercier), nous nous limiterons à la discussion du géothermomètre des oxydes de fer-titane, qui est vraisemblablement le plus utilisé pour l'étude des paragenèses minérales des roches volcaniques, et qui est réputé être le plus fiable pour ce type d'associations.

## II - LE GEOTHERMOBAROMETRE DES OXYDES DE FER-TITANE

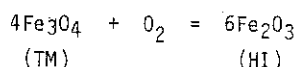
### 1 - Formulations

a) Principe - De nombreuses roches contiennent simultanément un oxyde appartenant à la série de solutions solides magnétite (Mt) - ulvöspinelle (Usp) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) et un oxyde de la série hématite (He) - ilménite (Il) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeTiO}_3$ ). Les termes intermédiaires de ces deux séries sont respectivement dénommés titanomagnétites (TM) et hémioilménites (HI). Il est possible d'écrire deux réactions concernant ces termes (Rumble, 1970) :

- une réaction d'échange, pratiquement indépendante de la pression totale (Lindsley, 1963), utilisable comme géothermomètre :



- une réaction d'oxydation, utilisable comme géobaromètre de l'oxygène :



Si l'on considère deux oxydes TM et HI à l'équilibre, le couplage de ces deux réactions permet la détermination simultanée de T et  $f\text{O}_2$ .

### b) Le géothermomètre de Buddington et Lindsley (1964)

Lindsley (1962, 1963) a étudié expérimentalement de façon extrêmement précise, dans le système  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ , les compositions de titanomagnétites et d'hémioilménites en équilibre mutuel à des températures de 550 à 1000°C et sous des fugacités d'oxygène définies par différents tampons (WM, wüstite-magnétite ; FMQ, fayalite-magnétite-quartz ; NNO, nickel-oxyde de nickel). Ces résultats, repris par Buddington et Lindsley (1964) puis par tous les auteurs ultérieurs (Lindsley, 1976a ; Powell et Powell, 1977b ; Spencer et Lindsley, 1981), sont présentés en figure 2 ; ils constituent encore, vingt ans après leur publication, la base principale de référence de tous les travaux sur les associations TM-HI.

Type	Equilibre	Références
S L O I L Q I U D I E D - E	Olivine-liquide	Roeder et Emslie (1970) ; Leeman et Scheidegger (1977) ; Leeman (1978) ; Leeman et Lindstrom (1978) ; Hart et Davis (1978).
	Plagioclase-liquide	Kudo et Weill (1970) ; Mathez (1973) ; Drake et Weill (1975) ; Drake (1976) ; Loomis (1979)
	Pyroxène-liquide	Lindstrom et Weill (1978) ; Nielsen et Drake (1979)
S S O O L L I I D D E E - E	Olivine-spinelle	Roeder et al. (1979) ; Fabriès (1979) ; O'Neill (1981) ; Lehmann (1981) ; Sack (1982)
	Orthopyroxène- Clinopyroxène	Wood et Banno (1973) ; Wells (1977)
	Titanomagnétite- hémioilménite	Buddington et Lindsley (1964) ; Powell et Powell (1977b) ; Spencer et Lindsley (1981)

Tableau I : Principaux géothermomètres applicables aux roches volcaniques

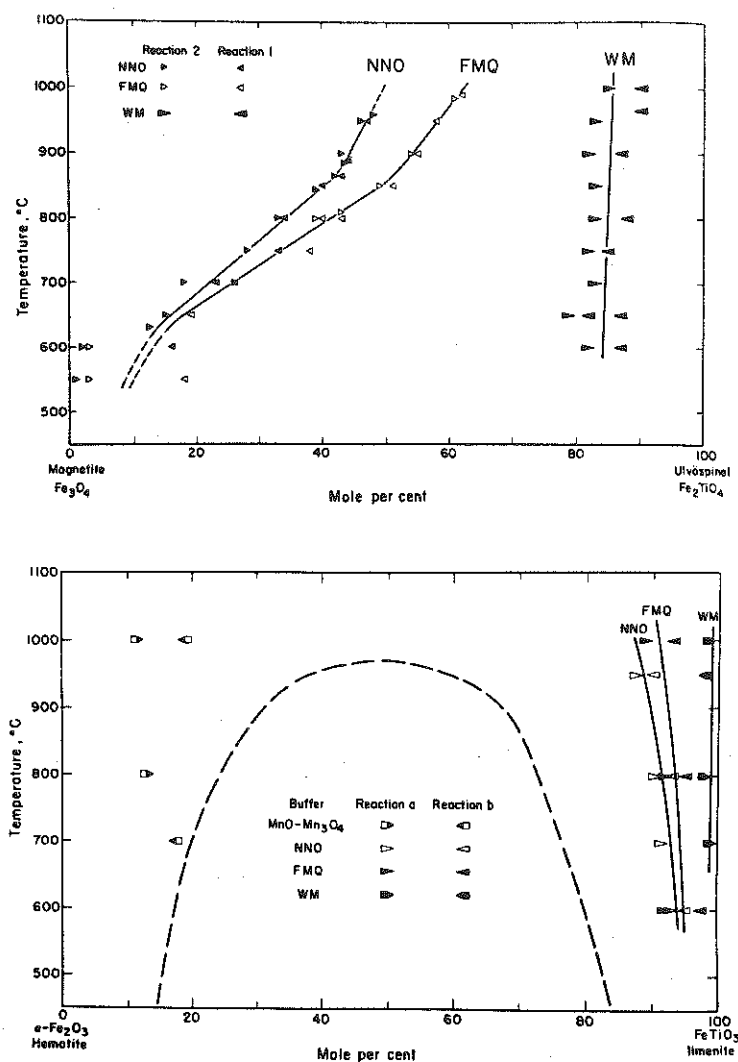


Figure 2 : Compositions des titanomagnétites (diagramme du haut) et des hémioilménites (diagrammes du bas) en équilibre mutuel à différentes températures et  $f\text{O}_2$  (Buddington et Lindsley, 1964). Les triangles indiquent les résultats des expérimentations de Lindsley (1962, 1963). Sur le diagramme du bas, la courbe en tiretés, correspondant à la lacune de miscibilité proposée par Carmichael (1961), n'est plus considérée comme valable.

Buddington et Lindsley (1964) proposent une représentation graphique de ces résultats sous la forme d'un diagramme T-log  $fO_2$  sur lequel sont tracées deux séries de courbes isoplèthes correspondant aux compositions des titanomagnétites et des hémioilménites (Figure 3).

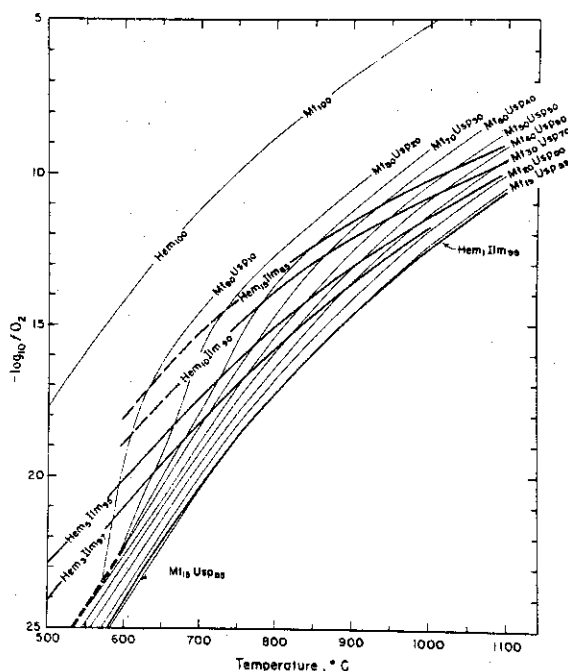


Figure 3 : Diagramme T-log  $fO_2$  de Buddington et Lindsley (1964). Les compositions (% molaires) des titanomagnétites et des hémioilménites correspondent respectivement aux isoplèthes en trait léger et en trait fort.

Ce diagramme, qui deviendra rapidement l'un des plus célèbres de la littérature pétrologique contemporaine, résulte de la combinaison des données de la figure 2 et des courbes T- $fO_2$  relatives aux tampons WM, FMQ et NNO (Eugster et Wones, 1962). Il permet la lecture directe des températures et des fugacités d'oxygène correspondant à l'équilibre de deux phases TM et HI ; ces paramètres représentent en effet les coordonnées du point d'intersection des deux courbes isoplèthes correspondant aux compositions des deux phases. Ces courbes sont obtenues par l'interpolation entre celles représentées sur le diagramme (pour TM : entre  $Mt_{90}Usp_{10}$  et  $Mt_{15}Usp_{85}$  ; pour HI : entre  $He_{15}Il_{85}$  et  $He_{10}Il_{90}$ ). Les incertitudes correspondantes sont estimées par Buddington et Lindsley, pour des phases appartenant au système  $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$ , à  $\pm 30^\circ C$  et  $\pm 1$  unité en  $\log fO_2$ .

Le géothermomètre-géobaromètre  $O_2$  ainsi proposé, qui sera appliqué par de très nombreux auteurs aux roches naturelles, et considéré comme fiable par la grande majorité d'entre eux, est donc de nature uniquement expérimentale, et n'est basé sur aucune formulation thermodynamique explicite. L'un de ses avantages les plus séduisants réside dans son indépendance vis-à-vis de la pression totale, dont les variations n'ont induit aucun effet détectable sur les résultats expérimentaux de Lindsley (1963). Il convient cependant de souligner que ses limites d'application strictes correspondent à celles de la figure 2 ( $T = 550$  à  $1000^\circ C$ ,  $fO_2$  comprises entre les tampons WM et NNO) ; de plus se pose le problème de la prise en compte des constituants mineurs des oxydes de fer-titane, qui sera détaillé plus loin.

c) La formulation de Powell et Powell (1977b)

Il s'agit d'un modèle thermodynamique calibré exclusivement d'après les résultats expérimentaux de Lindsley, dans les conditions définies par les tampons FMQ et NNO. Les titanomagnétites sont considérées comme des solutions idéales ; pour les hémioilménites, Powell et Powell admettent que le constituant ilménite se comporte conformément à la loi de Raoult ( $a_{Il}^{HI} = x_{Il}^{HI}$ ), alors que le constituant hémaitite suit la loi de Henry ( $a_{He}^{HI} = h x_{He}^{HI}$ ,  $h$  étant la constante de la loi de Henry, indépendante de la composition mais dépendante de  $T$  et  $P$ ).

On obtient, pour la réaction d'échange (géothermomètre) :

$$-\Delta G_r^O = RT \ln \left[ (a_{Usp}^{TM} \cdot a_{He}^{HI}) / (a_{Mt}^{TM} \cdot a_{Il}^{HI}) \right]$$

donc, compte tenu des modèles de solutions solides choisis :

$$-\Delta G_r^O = RT \ln \left[ x_{Usp}^{TM} \cdot (1 - x_{Il}^{HI}) / (1 - x_{Usp}^{TM}) \cdot x_{Il}^{HI} \right] + RT \ln h$$

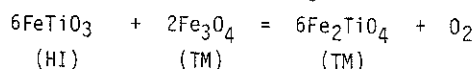
$\Delta G_r^O$  et  $RT \ln h$  sont de la forme  $A/T+B$ ; par calibration d'après Lindsley, Powell et Powell obtiennent :

$$\Delta G_r^O + RT \ln h = A/T + B = -8155/T + 4,59$$

d'où :

$$\ln \left[ x_{Usp}^{TM} \cdot (1 - x_{Il}^{HI}) / (1 - x_{Usp}^{TM}) \cdot x_{Il}^{HI} \right] = -8155/T + 4,59$$

La réaction d'oxydation (géobaromètre  $-O_2$ ) étant écrite



il vient :

$$-\Delta G_r^O = RT \ln \left[ (a_{Usp}^{TM})^6 / (a_{Il}^{HI})^6 \cdot (a_{Mt}^{TM})^2 \right] + RT \ln fO_2$$

et, par calibration :

$$\ln \left[ (x_{Usp}^{TM})^6 / (x_{Il}^{HI})^6 \cdot (1 - x_{Usp}^{TM})^2 \right] + \ln fO_2 = A'/T + B' = -87270/T + 44,18$$

En combinant cette équation avec celle du géothermomètre, on obtient l'expression de  $\ln fO_2$  :

$$\ln fO_2 = \ln \left[ (x_{Il}^{HI})^6 \cdot [1 - x_{Usp}^{TM}]^2 / x_{Usp}^{TM6} \cdot (x_{Usp}^{TM} \cdot [1 - x_{Il}^{HI}] / [1 - x_{Usp}^{TM}]) \cdot x_{Il}^{HI} \right]^{10,702} - 4,94$$

Outre son intérêt théorique, la formulation de Powell et Powell présente l'avantage de fournir des valeurs numériques sans avoir recours à des interpolations ou à des extrapolations d'après le graphique de Buddington et Lindsley ; basée sur les mêmes résultats expérimentaux, son domaine de validité est identique à celui de la première version du géothermobaromètre.

#### d) La formulation de Spencer et Lindsley (1981)

Cette révision récente constitue actuellement le document le plus précis et le plus élaboré disponible sur la question. Spencer et Lindsley tentent de pallier les inconvénients des formulations précédentes : domaine de validité trop réduit en température (550-1000°C) et  $fO_2$  (WM-NNO) ; difficulté des interpolations ou extrapolations graphiques dans certains domaines du diagramme T- $fO_2$  ; validité discutable des modèles de solution solide retenus par Powell et Powell (1977b), notamment à basses températures. Pour cela, ils prennent en compte un nombre beaucoup plus important de résultats expérimentaux, incluant des données acquises dans l'intervalle 1000-2000°C (Katsura et al., 1976 ; Webster et Wright, 1961) ou sous  $fO_2$  contrôlée par le tampon Co-CoO (Spencer et Lindsley, 1978).

Les titanomagnétites sont considérées comme des solutions binaires "moléculaires" ( $\alpha=1$ ), idéales au-dessus de 800°C, et asymétriques (solutions de Margules) au-dessous de 800°C. Les hémioilménites sont considérées comme des solutions binaires asymétriques à toutes températures, avec désordre de  $(Fe^{2+}+Fe^{3+})$  dans les sites A et de  $(Fe^{3+}+Ti)$  dans les sites B (d'où  $\alpha=2$  pour HM).

On obtient, pour la réaction d'échange :

$$-\Delta G_r^0/RT = \ln \left[ (x_{Usp}^{TM})^\alpha \cdot (1 - x_{Il}^{HI})^\alpha / (1 - x_{Usp}^{TM})^\alpha (x_{Il}^{HI})^\alpha \right] + \ln \left[ \gamma_{Usp}^\alpha \cdot \gamma_{He}^\alpha / \gamma_{Mt}^\alpha \cdot \gamma_{Il}^\alpha \right]$$

et, pour la réaction d'oxydation :

$$-\Delta G_r^0/RT = \ln \left[ (x_{He}^{HI})^6 / (x_{Mt}^{TM})^4 \right] + \ln \left[ \gamma_{He}^{6\alpha} / \gamma_{Mt}^{4\alpha} \right] - \ln fO_2$$

Spencer et Lindsley utilisent un modèle de solution à 10 paramètres (5 indépendants de T et 5 dépendants de T) dont les valeurs sont obtenues par la méthode des moindres carrés (Tableau 2 de Spencer et Lindsley, 1981). Un programme de calcul relativement simple permet la détermination directe de T et  $fO_2$  ; Spencer et Lindsley proposent également (Figure 4) une révision du diagramme T- $fO_2$  de Buddington et Lindsley.

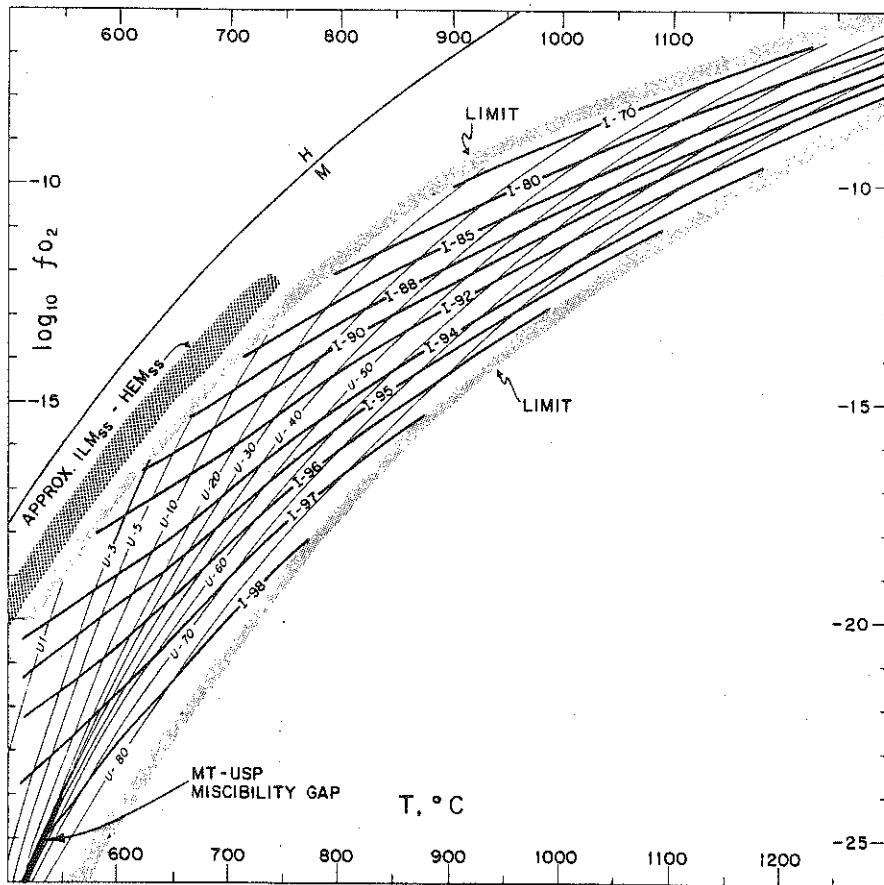


Figure 4 : Diagramme T-log  $f_{O_2}$  de Spencer et Lindsley. Les nombres sur les courbes correspondent aux pourcentages molaires d'Ulvöspinelle (U) dans TM et d'ilménite (I) dans HI.

Ce graphe, d'une utilisation analogue à sa première version et très voisin de celle-ci dans le domaine 600-1000°C et FMQ- $\text{NNO}$ , présente par rapport au diagramme original un certain nombre d'avantages : il est beaucoup plus précis aux hautes ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) et basses ( $< 600^\circ\text{C}$ ) températures, ainsi qu'aux fortes et faibles  $f\text{O}_2$ , et prend en compte les TM très pauvres en ulvöspinelle et les HI très riches en hématite. Ses limites de validité sont précisées (zones en pointillés), et la position des lacunes de miscibilité calculée (Mt-Usp) ou estimée (Il-He). En résumé, bien que la publication du travail de Spencer et Lindsley (1981) soit encore trop récente pour qu'on puisse faire un bilan de ses applications, il marque un progrès sensible par rapport aux connaissances antérieures.

## 2 - Problèmes pratiques d'application

a) Limites de validité et incertitudes. Il convient tout d'abord de noter que, antérieurement à l'article de Spencer et Lindsley (1981), toute utilisation du géothermobaromètre à haute température ( $< 1000^\circ\text{C}$ ) et forte  $f\text{O}_2$  ( $> \text{NNO}$ ) nécessitait des extrapolations parfois hasardeuses, et les nombreux résultats publiés de ce type, en particulier concernant les roches volcaniques basiques, doivent donc être considérés comme entachés d'une forte incertitude, liée au caractère subjectif de ces extrapolations.

Même en se limitant au domaine de validité des premières versions, on constate que les incertitudes relatives à T et  $f\text{O}_2$  sont très difficiles à évaluer : elles dépendent en effet de la calibration expérimentale, du choix du modèle de solution retenu, du problème du rôle attribué aux constituants mineurs, des hétérogénéités de compositions des TM et HI analysées, de la qualité de ces analyses, de leur mode de calcul (pour les analyses à la microsonde), de la prise en compte des problèmes d'altération, et enfin des hypothèses relatives à la réalisation de l'équilibre. Par ailleurs, certains auteurs proposent une incertitude "globale" sans préciser à quels critères elle se réfère et comment elle a été obtenue ; d'autres ont calculé les écarts-types relatifs à l'ensemble de leurs résultats.

Quelques évaluations significatives ont été reportées en Tableau II. L'examen de ce tableau montre que beaucoup d'auteurs de travaux sur la minéralogie des roches volcaniques ont vraisemblablement sous-estimé, au niveau de leurs interprétations, l'incertitude inhérente au géothermobaromètre ; ce problème se pose de façon encore plus grave lorsque le nombre d'analyses de TM et HI utilisées est faible (ce qui était fréquent avant la généralisation de l'analyse à la microsonde automatisée). Il nous paraît raisonnable de conclure que toute application du géothermobaromètre doit être basée sur un nombre important d'analyses de TM et HI (voir § I-3), et que l'incertitude "courante" sur les résultats est probablement de l'ordre de  $\pm 50^\circ\text{C}$  et  $\pm 1$  unité de  $\log f\text{O}_2$  ; elle peut être supérieure lorsque se posent des problèmes d'hétérogénéités de compositions, en particulier.



TYPE D'INCERTITUDE	INCIDENCE SUR :		RÉFÉRENCES
	T (°C)	log fO <sub>2</sub>	
liée à la calibration expérimentale	$\pm 30$	$\pm 0,5$	Buddington et Lindsley (1964)
"globale"	$\pm 50$	$\pm 1$	
"globale" incluant le rôle des constituants mineurs	de $\pm 10$ à $\pm 40$	de $\pm 1$ à $\pm 3$	Powell et Powell (1977)
liée au modèle et aux compositions (n'incluant pas le rôle des constituants mineurs)	de $\pm 40$ à $\pm 80(2s)$	de $\pm 0,5$ à $\pm 1(2s)$	Spencer et Lindsley (1981)
dont partie liée au modèle	de $\pm 10$ à $\pm 35(2s)$	de $\pm 0,1$ à $0,2(2s)$	
liée à la méthode de calcul des constituants mineurs	$\pm 15 (2s)$		D'Arco et Maury (1981)
liée aux hétérogénéités de composition de TM et HI dans certaines roches volcaniques	de $\pm 20$ à $\pm 80(2s)$	de $\pm 0,4$ à $\pm 1(2s)$	D'Arco (1982)

Tableau II : Quelques évaluations de l'incertitude relative aux résultats de la géothermobarométrie des oxydes de fer-titane (s = écart-type).

b) Problèmes cristallogénétiques : évaluation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , rôle des constituants mineurs, méthodes de calcul de  $x_{\text{Usp}}^{\text{TM}}$  et  $x_{\text{He}}^{\text{HI}}$

Le passage d'une analyse "brute" de TM ou HI, généralement obtenue à la microsonde, au calcul de  $x_{\text{Usp}}^{\text{TM}}$  et  $x_{\text{He}}^{\text{HI}}$ , n'est pas immédiat. Tout d'abord, dans le cas des minéraux des roches volcaniques, on dispose rarement de dosage de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : il n'est donc pas possible de discuter les problèmes des déviations éventuelles par rapport à la stoechiométrie qui sont assez fréquentes pour les titanomagnétites (Buddington et Lindsley, 1964) ; Spencer et Lindsley, 1981) : on sera donc contraint de postuler des stoechiométries respectives  $\text{R}_3\text{O}_4$  et  $\text{R}_2\text{O}_3$  pour TM et HI, le total analytique incluant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  calculé pouvant permettre de tester la validité de cette hypothèse.

En second lieu, les oxydes de fer-titane naturels contiennent souvent des quantités appréciables de Si, Al, Cr, Mn, Mg, V (TM) ou seulement de Mn, Mg (HI). La présence d'autres constituants est en général considérée comme liée à des impuretés ou résultant d'artefacts analytiques, et il n'en est pas tenu compte. On propose actuellement l'intervention du silicium dans les spinelles sous forme de molécule  $\text{R}_2^+\text{SiO}_4$  ; les autres constituants mineurs sont calculés en  $\text{R}^{2+}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  (TM),  $\text{MnTiO}_3$  et  $\text{MgTiO}_3$  (HI).

Le rôle de ces constituants mineurs sur le géothermobaromètre demeure très mal connu (Pinckney et Lindsley, 1976), tous les travaux expérimentaux utilisés pour l'élaboration de ce dernier concernant le système  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ . Deux méthodes de calcul sont couramment employées\* La première, préconisée par Carmichael (1967) admet que Mn et Mg se comportent de façon similaire à celle de  $\text{Fe}^{2+}$  ; d'où :

$$x_{\text{Usp}}^{\text{TM}} = \frac{\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{Mn}_2\text{TiO}_4 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4}{\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{Mn}_2\text{TiO}_4 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4} \quad \text{et} \quad x_{\text{He}}^{\text{HI}} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeTiO}_3 + \text{MnTiO}_3 + \text{MgTiO}_3}$$

La seconde, utilisée par Anderson (1968), postule au contraire que Mn et Mg se comportent de façon inerte ; d'où :

$$x_{\text{Usp}}^{\text{TM}} = \frac{\text{Fe}_2\text{TiO}_4}{\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4} \quad \text{et} \quad x_{\text{He}}^{\text{HI}} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeTiO}_3}$$

Il est actuellement difficile de choisir l'une ou l'autre de ces deux méthodes, dont les résultats ne diffèrent d'ailleurs en général que de moins de  $30^\circ\text{C}$  (Tableau II). Les résultats des travaux expérimentaux de Speidel (1970) sur le rôle de Mg paraissent plutôt en faveur de la méthode d'Anderson, mais les variations chimiques des phases analysées sont souvent très importantes, ce qui indiquerait que l'équilibre n'a pas été atteint dans la plupart des cas. Le rôle de Mn n'est pas non plus connu avec précision,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  semblant avoir des comportements antagonistes

\*Note ajoutée sous presse : Une méthode plus élaborée de calcul a été récemment proposée par J.C. Stormer (1983), Amer. Mineral. 68, 586-594.

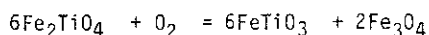
(Neumann, 1974) : il paraît prudent de n'utiliser à des fins thermométriques que les oxydes contenant moins de 5 % de MnO (Neumann, 1976).

C) Problèmes pétrologiques : rareté de l'ilménite, exolutions-oxydations, rééquilibrages. Selon de nombreux auteurs, la rareté relative de l'hémoilménite limite fortement le champ d'application du géothermobaromètre aux roches volcaniques. En fait, même si les conditions de stabilité de cette phase sont encore mal connues, un examen attentif en lumière réfléchie permet souvent de l'identifier, parfois en faible quantité, dans de très nombreux types pétrographiques. Elle est plutôt rare dans les basaltes tholéiitiques (de type croûte océanique ou tholéiites d'arc), un peu plus fréquente dans les basaltes calco-alcalins ou shoshonitiques, et très répandue dans les basaltes alcalins qui sont en général riches en  $TiO_2$ . Il semble qu'elle apparaisse par ailleurs plus volontiers dans les magmas intermédiaires ou différenciés que dans les basaltes.

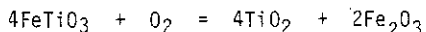
Un problème majeur réside dans la fréquence des évolutions minéralogiques, dans le domaine du subsolidus, des oxydes de fer-titane. De très nombreux types d'altération ont été décrits (voir pour une revue, Haggerty, 1976a, 1976b). Dans les roches volcaniques, on en constate usuellement la présence de deux types principaux :

- des séquences d'oxydation à basse température (maghématisation et martitisation), souvent liées à l'altération superficielle, à la circulation de fluides ( $H_2O, O_2$ ), ou à un métamorphisme léger qui aboutissent à la transformation progressive des oxydes de fer-titane en maghémite ( $\gamma Fe_2O_3$ ) ou martite ( $\alpha Fe_2O_3$ ) par l'intermédiaire de composés de type titanomaghémite (Lindsley, 1976b) ;

- des séquences d'"oxydation-exsolution" à haute température ( $> 600^\circ C$ ), correspondant globalement à la réaction :



Ce type d'altération, discuté en détail par Haggerty (1976a) implique le développement progressif de lamelles d'ilménite selon les plans  $\{111\}$  des titanomagnétites, qui deviennent de moins en moins riches en ulvöspinelle, et enfin, éventuellement, la conversion de l'ensemble en rutile + hématite par oxydation pseudomorphique :



L'étude des associations cristallines de TM et HI est en réalité très complexe, car il importe de distinguer les associations liées au processus d'"oxydation-exsolution" des associations d'origine primaire. Des études détaillées de ces textures peuvent permettre la reconstitution de l'histoire du refroidissement des magmas (Rollinson, 1980) ; mais, pour la reconstitution des températures et fugacités d'oxygènes magmatiques, la méthode la plus sûre consiste à ne prendre en compte que les roches dont les oxydes ne montrent aucune trace de tels phénomènes.

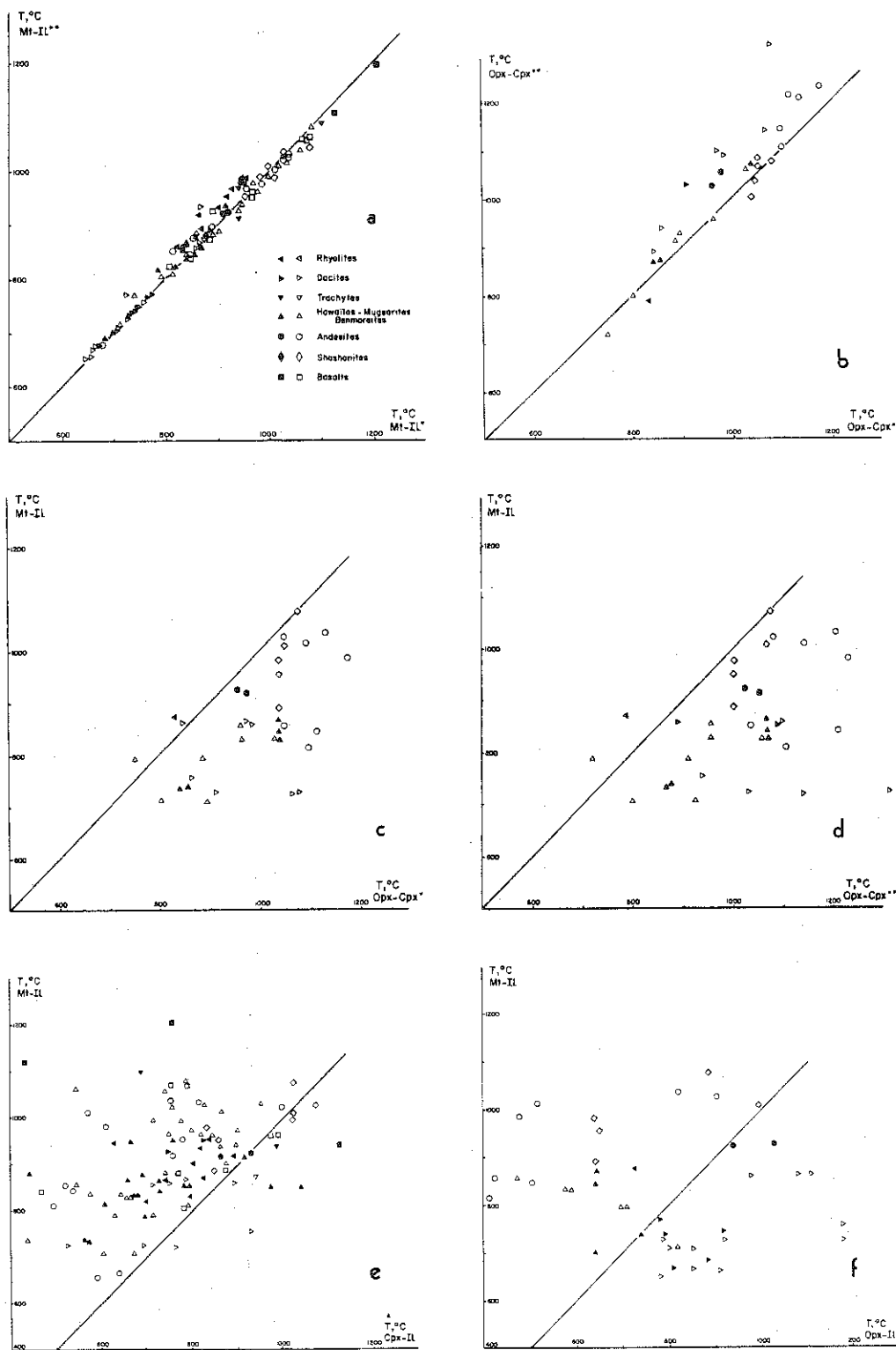


Figure 5 : Relations entre les températures calculées à l'aide des géothermomètres TM-HI ( $X_{\text{Hf}}$  et  $X_{\text{Hf}}$  calculées : \*\* selon Carmichael (1967) ; \* d'après Anderson (1968)) ; orthopyroxène-clinopyroxène (\*\* Wells (1977) ; \* Wood et Banno (1973)) ; clinopyroxène-ilménite et orthopyroxène-ilménite (Bishop, 1980) ; figurés pleins : phénocristaux ; figurés vides : microlites.

### 3 - Comparaison avec d'autres géothermomètres

En figure 5 sont présentés les résultats d'une comparaison systématique, portant sur 120 paragenèses de roches volcaniques à TM+HI+clinopyroxène + orthopyroxène (D'Arco et Maury, 1981), des géothermomètres des oxydes de fer-titane (selon la version de Powell et Powell, 1977b), orthopyroxène-clinopyroxène (Wood et Banno, 1973 ; Wells, 1977), clinopyroxène-ilménite et orthopyroxène-ilménite (Bishop, 1980). Le peu de fiabilité des deux derniers, dans leur formulation présente, est attesté par l'absence totale de corrélation avec TM-HI et orthopyroxène-clinopyroxène (Fig. 5e,f). Comme on l'a vu précédemment, le mode de calcul de  $X_{Usp}^{TM}$  et  $X_{He}^{HI}$  n'influe pas significativement sur les températures calculées (Figure 5a) ; on observe, par contre (Figure 5b) une moins bonne corrélation entre les deux versions testées du géothermomètre orthopyroxène-clinopyroxène. Les diagrammes de la figure 5c,d montrent que les températures orthopyroxène-clinopyroxène sont couramment supérieures d'environ 100°C à celles obtenues par l'équilibre TM-HI. La comparaison est donc peu encourageante ; il ne faut cependant pas oublier que l'incertitude propre à chaque méthode est considérable (§ II-2-a), et peut correspondre à l'essentiel de l'écart constaté. Pour les phénocristaux, les différences thermiques obtenues sont globalement plausibles car l'apparition des oxydes de fer-titane est en général, dans les roches volcaniques, postérieure à celle des pyroxènes ; pour les microlites, par contre, dont la cristallisation est réputée rapide, l'amplitude des variations observées ne peut que nous rendre sceptiques vis-à-vis de l'application des géothermomètres à des associations minérales au sein desquelles les écarts par rapport à l'équilibre sont de toute évidence considérables (§ I).

### 4 - Conclusions

Le géothermobaromètre des oxydes de fer-titane présente des avantages considérables : indépendance vis-à-vis de la pression totale, bonne calibration expérimentale, formulation thermodynamique récente et apparemment satisfaisante, large domaine d'application en dépit de l'importance des oxydations et "oxydations-exsolutions" des phases minérales concernées. Son ancienneté relative et la confiance qu'ont témoigné à son égard de nombreux auteurs plaident en sa faveur ; il ne faut cependant pas oublier l'importance des incertitudes relatives aux résultats, de même que l'insuffisance des connaissances relatives au rôle des constituants mineurs et aux conditions de blocage des échanges chimiques entre phases au cours du refroidissement.

Nous ne détaillerons pas les multiples applications pétrologiques de ce géothermobaromètre dans l'étude du magmatisme ; le lecteur pourra, par exemple, se référer aux articles de synthèse de Thompson (1975), Haggerty (1976b), El Goresy (1976) et Ewart (1979).

### III - GEOBAROMETRIE : METHODES D'ESTIMATION DES PRESSIONS TOTALES ET DES PRESSIONS FLUIDES

En dépit de l'intérêt géologique considérable de ces paramètres, leur détermination n'a fait l'objet que d'un nombre relativement limité de travaux. En effet, toute étude géobarométrique suppose la connaissance préalable de la température d'équilibre. Aux incertitudes propres à la méthode géobarométrique viendront donc se combiner les incertitudes liées au géothermomètre utilisé, qui peuvent être considérables. D'une manière générale, les estimations de pressions devront donc être interprétées avec plus de précautions encore que les estimations géothermométriques ; il est souvent difficile d'obtenir des résultats barométriques cohérents, bien groupés et significatifs du point de vue géologique.

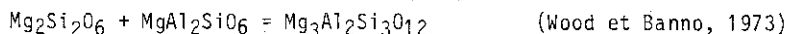
#### 1 - Les pressions totales

Un géobaromètre idéal serait une réaction minérale telle que les variations de  $\Delta G_r$  ne dépendraient que de la pression, c'est-à-dire pour laquelle les grandeurs de  $\Delta S_r$  et de  $\Delta C_{p,r}$  seraient voisines de zéro et la valeur absolue de  $\Delta V_{r,s}^0$  très grande, la condition d'équilibre s'écrivant alors :

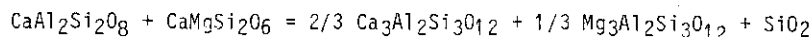
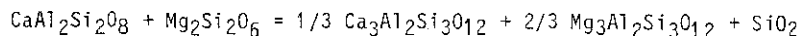
$$\Delta H_{f,r}^0 + (P - P_0) \Delta V_{r,s}^0 + RT \ln K \approx 0$$

On ne connaît actuellement pas d'équilibres satisfaisant aux conditions présentées ci-dessus ; les estimations géobarométriques doivent alors reposer sur des réactions permises par les associations minérales rencontrées et pour lesquelles on dispose des données thermodynamiques nécessaires et le cas échéant de modèles de solution pour les phases mises en jeu.

Les géobaromètres calibrés restent peu nombreux : grenat-orthopyroxène (Wood et Banno, 1973), orthopyroxène-fayalite-quartz (Bohlen et Boettcher, 1981), grenat-plagioclase-pyroxène(s)-quartz (Newton et Perkins, 1982). Le géobaromètre de Bohlen et Boettcher (1981) ne s'applique qu'aux paragenèses riches en fer (olivine : Fa > 80, Opx : Fs > 75), relativement rares dans les séries volcaniques. Les applications des géobaromètres de Wood et Banno (1973) et de Newton et Perkins (1982) sont peu courantes du fait de la rareté des laves à grenat ; ces géobaromètres reposent sur les équilibres suivants :



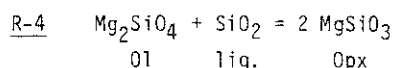
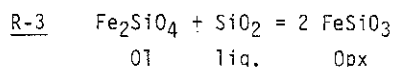
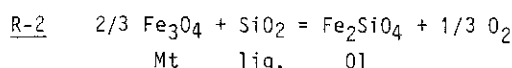
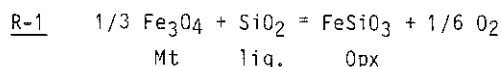
et



(Newton et Perkins, 1982)

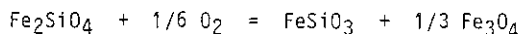
Le domaine d'application du géobaromètre de Newton et Perkins (1982) est, de plus, mal défini dans le cas des roches volcaniques car ses auteurs l'ont appliqué à des roches métamorphiques.

Le manque de "bons" géobaromètres applicables aux roches volcaniques a conduit Nicholls et al. (1971) à proposer l'utilisation d'un ensemble de réactions pouvant être utilisées à des fins géobarométriques. Si ces réactions n'ont pas été calibrées et si leur variation volumique est parfois faible, certaines d'entre elles sont d'un grand intérêt du fait de leurs nombreuses applications potentielles :

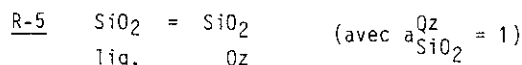


Toute détermination de la pression totale à l'aide de ces réactions demande de connaître, en sus de la température, l'activité de la silice dans le liquide (Nicholls, 1977) et, parfois, la fugacité de l'oxygène ( $T$  et  $f\text{O}_2$  étant en général déterminées grâce à l'équilibre des oxydes de fer-titane). Deux méthodes permettent de s'affranchir de la connaissance de l'activité de la silice dans le liquide :

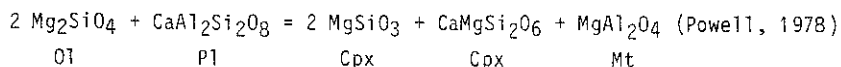
- dans les roches basiques à olivine et orthopyroxène, il est possible par combinaisons de réactions R-1 et R-2 d'écrire un équilibre dans lequel n'intervient pas la silice :



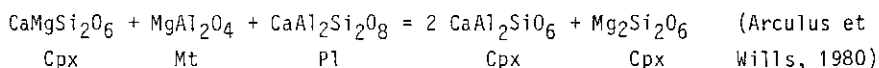
- dans les roches sans olivine exprimée, mais à quartz modal, on peut remplacer  $\text{SiO}_2$ -liquide par  $\text{SiO}_2$ -quartz dans la réaction R-1 :



Dans les paragenèses basiques dépourvues d'orthopyroxène et de quartz, le calcul de la pression totale est délicat ; quelques auteurs (Powell, 1978 ; Arculus et Wills, 1980) ont proposé d'autres réactions pour calculer la pression totale :



et



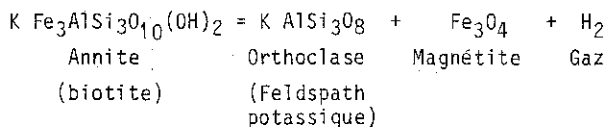
De telles réactions, indépendamment de leur intérêt théorique, présentent de sérieux inconvénients pour l'utilisateur. Elles mettent en effet en jeu un nombre élevé de composés, nombre avec lequel croît l'importance des erreurs (Anderson, 1977). De plus, certains de ces composés,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  par exemple, sont en général présents en très faibles quantités dans les minéraux : le calcul de leur fraction molaire est alors fortement affecté par le choix du modèle de solution solide. Enfin, aucune calibration ne vient corriger ces inconvénients. Or, l'expérience de l'utilisation de réactions beaucoup plus simples (R-1 à R-4) montre que les résultats sont déjà entachés d'incertitudes considérables : l'avenir de telles méthodes géobarométriques dépend donc, pour une large part, de la réalisation de travaux détaillés de calibration.

## 2 - Les pressions fluides

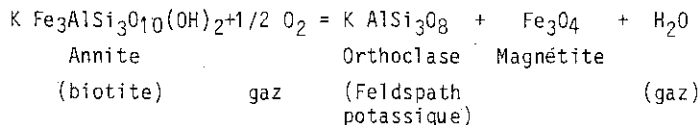
La détermination des pressions fluides, plus exactement des fugacités d'éléments volatils, nécessite comme précédemment la connaissance de la température d'équilibre ; par contre, celle de la pression totale n'est pas toujours nécessaire, en particulier lorsque  $\Delta V_{r,s}^0$  est négligeable.

a) Les "géobaromètres-fluides" calibrés. Peu nombreux, ils sont tous indépendants ou pratiquement indépendants de la pression totale. Les deux géobaromètres de ce type les plus utilisés (en dehors bien sûr du géobaromètre  $-\text{O}_2$  des oxydes de fer-titane) sont ceux de Wones et Eugster (1965) et de Toulmin et Barton (1964).

. Le géobaromètre de l'hydrogène ou de l'eau (Wones et Eugster, 1965). En présence de biotite, feldspath alcalin et magnétite, on peut écrire les réactions suivantes :



ou





Le traitement thermodynamique de ces équilibres conduit aux équations suivantes :

$$\frac{9341}{T} - 11.05 + \log \frac{a_{Or}^{FK} \cdot a_{Fe_3O_4}^{Mt} \cdot f_{H_2}}{a_{Ann}^{Bi}} = 0$$

et

$$- \frac{3428}{T} - 8.23 + \log \frac{a_{Or}^{FK} \cdot a_{Fe_3O_4}^{Mt} \cdot f_{H_2O}}{a_{Ann}^{Bi} \cdot f_{O_2}^{1/2}} = 0$$

permettant de calculer respectivement  $f_{H_2}$  et  $f_{H_2O}$  lorsque la température et les activités des différents composés sont connues.

Wones (1972) a proposé une nouvelle version de l'équation précédente :

$$- \frac{7409}{T} - 4.25 + \log \frac{a_{Or}^{F.K.} \cdot a_{Fe_3O_4}^{Mt} \cdot f_{H_2O}}{a_{Ann}^{Bi} \cdot f_{O_2}^{1/2}} = 0$$

Ewart et al (1975) et Rutherford et Heming (1978) ont présenté quelques applications de cette méthode aux paragenèses volcaniques.

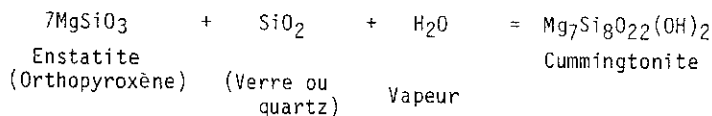
. Le géobaromètre du soufre. Toulmin et Barton (1964) ont étudié les variations de composition de la pyrrhotite en fonction de la fugacité du soufre et de la température : si cette dernière est connue, la fugacité du soufre peut être déterminée. Quelques exemples d'application de cette méthode aux roches volcaniques ont été donnés par Heming et Carmichael (1973), Rutherford et Heming (1978) et Ueda et Itaya (1981).

#### b) Les "géobaromètres-fluides" non calibrés

Sous cette rubrique sont regroupées les associations minérales permettant d'écrire des réactions de types solide-gaz. Nous ne présenterons ici que l'une d'entre elles et les principales remarques relatives à ces calculs.

#### . L'association orthopyroxène-cummingtonite-SiO<sub>2</sub> (Ewart et al., 1974)

Cette paragenèse autorise le calcul de  $f_{H_2O}$  par l'intermédiaire de la réaction :



d'où

$$\log f_{H_2O} = \frac{\Delta G^0}{2.303 RT} + \log \frac{a_{\text{Cum.}}^{\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}}{a_{\text{Opx}}^{\text{MgSiO}_3} \cdot a_{\text{Liq. ou Qz}}^{\text{SiO}_2}}$$

avec

$$\frac{\Delta G^0}{2.303 RT} = - \frac{4683}{T} + 7.473 + \frac{0.1120}{T} \quad (P-1 \text{ en présence de quartz})$$

ou

$$\frac{\Delta G^0}{2.303 RT} = - \frac{4902}{T} + 7.656 + \frac{0.0881}{T} \quad (P-1) \text{ lorsque SiO}_2 \text{ est considéré dans le verre.}$$

La valeur de  $f_{H_2O}$  ainsi calculée varie sensiblement avec la température et la pression totale. De nombreux auteurs (Ewart et al., 1971 ; Wood et Carmichaël, 1973 ; Ewart et al., 1975 ; Rutherford et Heming, 1978 ; D'Arco et al., 1981) ont appliqué cet équilibre en traitant les minéraux comme des solutions idéales multisi-tes, et ont montré que  $P_{H_2O}$  est proche de  $P_{totale}$  pour les laves différenciées à cum-mingtonite (dacites et rhyolites). Ces résultats, en accord avec les données expéri-mentales de Fonarev et Koroflev (1980), semblent valider ces applications, en dépit des écarts à l'idéalité (négligés lors des calculs) des cummingtonites.

Malgré son apparente fiabilité, ce géobaromètre n'est pas fréquemment utilisé en raison de la rareté des laves à cummingtonite. Par ailleurs, son appli-cation nécessite la détermination préalable de la pression totale (et l'aide des réactions R1 à R4, par exemple) et parfois de l'activité de la silice dans les liquides. Quelques auteurs (Rutherford et Heming, 1978 ; Luhr et Carmichaël, 1980) utilisent cette réaction en présence de hornblendes ; de telles utilisations paraïs-sent abusives car elles s'appuient sur des calibrations fortement hasardeuses (Luhr et Carmichaël, 1980) ou reprennent les travaux de Powell (1975) qui admet ex-plicitement  $P_{H_2O} = P_{totale}$  pour les associations volcaniques à cummingtonite. Par ailleurs, Powell (1978) et Arculus et Wills (1980) ont tenté de déterminer  $P_{H_2O}$  en utilisant des réactions comportant 5 à 7 composés en solution solide et une phase vapeur ; or, comme pour la détermination des pressions totales, il est très impor-tant, pour limiter les incertitudes, de s'adresser à des réactions affectant dans la mesure du possible un petit nombre de composés, et d'éviter l'utilisation d'é-quilibres faisant intervenir des composés peu abondants en solution solide.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANDERSON A.T. (1968) The oxygen fugacity of alkaline basalt and related masas, Tristan Da Cunha.  
Amer. J. Sci., 266, 704-727.
- ANDERSON G.M. (1977) The accuracy and precision of calculated mineral deshydration equilibria.  
in Fraser D.G. (Ed.) Thermodynamics in Geology, Reidel, Dordrecht, 115-136.

- ARCULUS R.J., WILLS K.J.A. (1980) The petrology of plutonic blocks and inclusions from the Lesser Antilles island arc.  
J. Petrol., 21, 743-799.
- BISHOP F.C. (1980) The distribution of  $\text{Fe}^{2+}$  and Mg between coexisting ilmenite and pyroxene with applications to geothermometry.  
Amer. J. Sci., 280, 46-77.
- BOHLEN S.R., BOETTCHER A.L. (1981) Experimental investigations and geological applications of orthopyroxene geobarometry.  
Amer. Mineral., 66, 951-964.
- BUDDINGTON A.F., LINDSLEY D.H. (1964) Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents.  
J. Petrol., 5, 310-357.
- CARMICHAEL C.M. (1961) The magnetic properties of ilmenite-hematite crystals.  
Proc. Roy. Soc. London, A, 263, 508-530.
- CARMICHAEL I.S.E. (1967) The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates.  
Contrib. Mineral. Petrol., 14, 36-64.
- D'ARCO P. (1982) Contribution à l'interprétation géothermométrique et géobarométrique des paragenèses calco-alkalines de l'arc des Petites Antilles ; cristallisation fractionnée de la série du Quill (Ile de Saint-Eustache).  
Thèse 3ème cycle, Brest, 187 pp.
- D'ARCO P., MAURY R.C. (1981) Comparative geothermometry of some magnetite-ilmenite-orthopyroxene-clinopyroxene associations from volcanic rocks.  
Can. Mineral., 19, 461-467.
- D'ARCO P., MAURY R.C., WESTERCAMP D. (1981) Geothermometry and geobarometry of a cummingtonite-bearing dacite from Martinique, Lesser Antilles.  
Contrib. Mineral. Petrol., 77, 177-184.
- DRAKE M.J. (1976) Plagioclase-melt equilibria.  
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 457-465.
- DRAKE M.J., WEILL D.F. (1975) Partition of Sr, Ba, Ca, Y,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid : an experimental study.  
Geochim. Cosmochim. Acta 39, 689-712.
- EL GORESY, A. (1976) Oxide minerals in lunar rocks.  
In Rumble D. III (Ed.) Oxide minerals, Reviews in Mineralogy (Mineral. Soc. America), 3, 46 pp.

- EUGSTER H.P., WONES D.R. (1962) Stability relations of the ferruginous biotite, annite.  
J. Petrol., 3, 82-125.
- EWART A. (1979) A review of the mineralogy and chemistry of tertiary - recent dacitic, latitic, rhyolitic, and related salic volcanic rocks.  
In Barker, F. (Ed.) Thronthjemites, dacites and related rocks. Elsevier, Amsterdam, 13-121.
- EWART A., GREEN D.C., CARMICHAEL I.S.E., BROWN F.H. (1971) Voluminous low temperature rhyolitic magmas in New Zealand.  
Contrib. Mineral. Petrol., 33, 128-144.
- EWART A., HILDRETH W., CARMICHAEL I.S.E. (1975) Quaternary acid magma in New Zealand.  
Contrib. Mineral. Petrol., 51, 1-27.
- FABRIES J. (1979) Spinel-olivine geothermometry in Peridotites from ultramafic complexes.  
Contrib. Mineral. Petrol., 69, 329-336.
- FONAREV V.I., KOROFLEV G.J. (1980) The assemblage orthopyroxene + cummingtonite + quartz. The low temperature stability limit.  
Contrib. Mineral. Petrol., 73, 413-420.
- HAGGERTY S.E. (1976a) Oxidation of opaque mineral oxides in basalts.  
In Rumble D. III (Ed.) Oxide minerals, Reviews in Mineralogy (Mineral. Soc. America), 3, 100 pp.
- HAGGERTY S.E. (1976b) Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks.  
In Rumble D. III (Ed.) Oxide minerals, Reviews in Mineralogy (Mineral Soc. America) 3, 200 pp.
- HART S.R., DAVIS K.E. (1978) Nickel partitioning between olivine and silicate melt.  
Earth. Planet. Sci. Lett. 40, 203-219.
- HEMING R.F., CARMICHAEL I.S.E. (1973) High-temperature pumice flows from the Rabaul caldera, Papua New Guinea.  
Contrib. Mineral. Petrol., 38, 1-20.
- KATSURA T., KITAYAMA K., AOYAGI R., SASAGIMA S. (1976) High temperature experiments related to Fe-Ti oxide minerals in volcanic rocks.  
Kazan (Volcanoes), 21, 31-56.
- KUDO AM., WEILL D.F. (1970) An igneous plagioclase thermometer.  
Contrib. Mineral. Petrol. 25, 52-65.

- LEEMAN W.P. (1978) Distribution of  $Mg^{2+}$  between olivine and silicate melt, and its implications regarding melt structure.  
*Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 789-800.
- LEEMAN W.P., LINDSTROM D.J. (1978) Partitioning of  $Ni^{2+}$  between basaltic and synthetic melts and olivines. An experimental study.  
*Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 801-816.
- LEEMAN W.P., SCHEIDEGGER K.F. (1977) Olivine/liquid distribution coefficients and a test for crystal-liquid equilibrium.  
*Earth Planet. Sci. Lett.*, 35, 247-257.
- LEHMANN J. (1981) Equilibrage en subsolidus du couple olivine-spinelle. Application aux chromites de Nouvelle Calédonie.  
 Thèse Doct. Ingénieur, Ecole des Mines de Paris, 291 pp.
- LINDSLEY D.H. (1962) Investigations in the system  $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$ .  
*Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 61, 100-106.
- LINDSLEY D.H. (1963) Equilibrium relations of coexisting pairs of Fe-Ti oxides.  
*Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 62, 60-66.
- LINDSLEY D.H. (1976a) Experimental studies of oxide minerals.  
 In Rumble D. III (Ed.) *Oxide minerals, Reviews in Mineralogy (Mineral. Soc. America)*, 3, 28 pp.
- LINDSLEY D.H. (1976b) The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides.  
 In Rumble D. III (Ed.) *Oxide minerals, Reviews in Mineralogy (Mineral. Soc. America)*, 3, 60 pp.
- LOOMIS T.P. (1979) An empirical model for plagioclase equilibrium in hydrous melts.  
*Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1753-1759.
- LUHR J.F., CARMICHAEL I.S.E. (1980) The Colima volcanic complex, Mexico, I. Post-caldera andesites from volcan Colima.  
*Contrib. Mineral. Petrol.*, 71, 343-372.
- MATHEZ E.A. (1973) Refinement of the Kudo-Weill plagioclase thermometer and its application to basaltic rocks.  
*Contrib. Mineral. Petrol.*, 41, 61-72.
- NEUMANN E.R. (1974) The distribution of  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{2+}$  between ilmenites and magnetites in igneous rocks.  
*Amer. Journ. Sci.*, 274, 1074-1088.

- RUMBLE D. III (1970) Thermodynamic analysis of phase equilibria in the system  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ .  
Carnegie Inst. Wash. Yearb., 76, 581-584.
- RUTHERFORD N.F., HEMING R.F. (1978) The volatile component of quaternary ignimbrite magmas from the North Island, New Zealand.  
Contrib. Mineral. Petrol., 65, 401-411.
- SACK R.O. (1982) Spinel as petrogenetic indicators : activity-composition relations at low pressures.  
Contrib. Mineral. Petrol., 79, 169-186.
- SPEIDEL D.H. (1970) Effect of magnesium on the iron-titanium oxides.  
Am. Jour. Sci., 268, 341-353.
- SPENCER K.J., LINDSLEY D.H. (1981) A solution model for coexisting iron-titanium oxides.  
Amer. Mineral., 66, 1189-1201.
- STORMER J.C. (1975) A practical two-feldspars geothermometer.  
Amer. Mineral., 60, 667-674.
- THOMPSON R.N. (1975) The 1-atmosphere liquidus oxygen fugacities of some tholeiitic, intermediate, alkalic and ultra-alkalic lavas.  
Amer. Jour. Sci., 275, 1049-1072.
- TOULMIN P. III, BARTON P.B. (1964) A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite.  
Geochim. Cosmochim. Acta., 28, 641-671.
- UEDA E., ITAYA T. (1981) Microphenocrystic pyrrhotite from dacite rocks of Satsuma-Iwojima, South-West Kyushu, Japan and the solubility of sulfur in dacite magma.  
Contrib. Mineral. Petrol., 78, 21-26.
- WEBSTER A.H., BRIGHT N.F.H. (1961) The system iron-titanium-oxygen at 1200°C and oxygen partial pressures between 1 atmosphere and  $2 \times 10^{-4}$  atmospheres.  
Amer. Ceram. Soc. Journ., 44, 110-116.
- WELLS P.R.A. (1977) Pyroxene thermometry in simple and complex systems.  
Contrib. Mineral. Petrol., 62, 129-139.
- WONES D.R. (1972) Stability of biotite : A reply.  
Am. Mineral., 57, 316-317.
- WONES D.R., EUGSTER H.P. (1965) Stability of biotite : experiment, theory and application.  
Am. Mineral., 50, 1228-1272.

- NEUMANN E.R. (1976) Compositional relations among pyroxenes, amphiboles and other mafic phases in the Oslo region plutonic rocks.  
Lithos, 9, 95-109.
- NEWTON R.C., PERKINS D. (1982) Thermodynamic calibration of geobarometers based on the assemblages garnet, plagioclase, orthopyroxene (clinopyroxene), quartz.  
Amer. Mineral., 67, 203-222.
- NICHOLLS J. (1977) The activities of components in natural silicate melts.  
In Fraser D.G. (Ed.) Thermodynamics in Geology, Pordrecht, 327-348.
- NICHOLLS J., CARMICHAEL I.S.E., STORMER J.C. (1971) Silica Activity and  $P_{total}$  in igneous rocks.  
Contrib. Mineral. Petrol., 33, 1-20.
- NIELSEN R.L., DRAKE M.J. (1979) Pyroxene melt equilibria.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1259-1272.
- O'NEILL H.S.C. (1981) The transition between spinel lherzolite and garnet lherzolite, and its use as a geobarometer.  
Contrib. Mineral. Petrol., 77, 185-194.
- POWELL M. (1978) Crystallization conditions of low-pressure cumulate nodules from the Lesser Antilles island arc.  
Earth Planet. Sci. Lett., 39, 162-172.
- POWELL R. (1975) Thermodynamics of coexisting cummingtonite-hornblende pairs.  
Contrib. Mineral. Petrol., 51, 29-38.
- POWELL M., POWELL R. (1974) An olivine-clinopyroxene geothermometer.  
Contrib. Mineral. Petrol., 48, 249-263.
- POWELL M., POWELL R.. (1977a) Plagioclase-alkali feldspar geothermometry revisited.  
Mineral. Mag., 41, 253-256.
- POWELL R., POWELL M. (1977b) Geothermometry and oxygen barometry using coexisting iron-titanium oxides : a reappraisal.  
Mineral. Mag., 41, 257-263.
- ROEDER P.L., CAMPBELL I.H., JAMIESON H.E. (1979) A re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer.  
Contrib. Mineral. Petrol., 68, 325-334.
- ROEDER P.L., EMSLIE R.F. (1970) Olivine-liquid equilibrium.  
Contrib. Mineral. Petrol., 29, 275-289.
- ROLLINSON H.R. (1980) Iron-titanium oxides as an indicator of the role of the fluid phase during the cooling of granites metamorphosed to granulite grade.  
Mineral. Mag., 43, 623-631.

WOOD B.J., BANNO S. (1973) Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems.

Contrib. Mineral. Petrol., 42, 109-124.

WOOD B.J., CARMICHAEL I.S.E. (1973)  $P_{total}$ ,  $PH_2O$  and the occurrence of cummingtonite in volcanic rocks.

Contrib. Mineral. Petrol., 40, 149-158.



## TABLE DES MATIERES

	Page
CHAPITRE 1 - LA REGLE DES PHASES EN PETROLOGIE par A. WEISBROD .....	1 à 27
I - Introduction .....	3
II - Définition et description chimico-minéralogique des systèmes ....	7
A - Systèmes, phases, constituants .....	7
B - Représentations graphiques .....	12
III - Description physique des systèmes .....	17
A - Paramètres d'état .....	17
B - L'équilibre hétérogène .....	18
IV - La règle des phases .....	19
A - Notion de variance .....	19
B - La règle des phases .....	21
CHAPITRE 2 - EXPRESSION THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE CHIMICO-MINERALOGIQUE par A. WEISBROD .....	29 à 82
I - Variables et fonctions d'état ; potentiels .....	30
A - Variables et fonctions .....	30
B - Fonctions thermodynamiques .....	32
C - Potentiels thermodynamiques .....	33
D - Réactions, équilibres et calcul pratique de ( $\Delta G$ ) .....	39
II - Les mélanges ou solutions .....	50
A - Définitions .....	50
B - Particularités des mélanges .....	51
C - Mélanges réels .....	62
III - Conditions générales de l'équilibre hétérogène .....	73
A - Loi d'action de masse .....	73
B - Exemples .....	73
CHAPITRE 3 - LES TRANSFORMATIONS DE PHASE A L'ETAT SOLIDE, TEMOINS DE LA CINETIQUE DE REFROIDISSEMENT DES ROCHES. APPLICATIONS A L'EXEMPLE DES FELDSPATHS par C. WILLAIME .....	85 à 131
I - Effet de la cinétique de refroidissement sur les transformations de phases .....	85
1 - Les transformations de phase à l'état solide .....	85
2 - Transformations ordre-désordre. Exsolution .....	86
3 - La variation de l'enthalpie libre, force motrice de la transformation de phase .....	87
4 - La diffusion, mécanisme physique permettant la transformation..	89
5 - Cinétique de transformation. Diagrammes T.T.T. ....	93
II - Approche thermodynamique .....	94
1 - Energie interne U .....	94
2 - Energie libre F .....	94
3 - Entropie de configuration .....	94
4 - Etat stable .....	95
5 - Enthalpie libre de mélange d'une solution solide .....	96
III - Etude du phénomène d'exsolution .....	99
1 - Equilibres stable, métastable, instable .....	99
2 - Les différents régimes d'exsolution .....	101
3 - Exsolution par nucléation homogène .....	101
4 - Exsolution par décomposition spinodale .....	103
5 - Nature de l'interface entre domaines d'exsolution .....	104
6 - Energie d'interface-énergie de déformation .....	105
7 - Solvus cohérent-spinodale cohérente .....	105
8 - Exsolution par nucléation homogène .....	107

	Page
IV - Transformation ordre-désordre .....	107
1 - Désordre de substitution .....	107
2 - Désordre de position .....	107
3 - Désordre de distorsion .....	109
4 - Désordre de réseau .....	109
5 - Paramètre d'ordre .....	109
V - Classification des transformations de phase. Aspect cinétique ...	111
1 - Transformations du premier ou du second ordre .....	112
2 - Transformations reconstructives ou displacives .....	112
3 - Transformations discontinues ou continues .....	112
4 - Evolution au cours du temps .....	114
VI - Présentation des feldspaths .....	114
1 - Composition et structure .....	116
2 - Ordre Al/Si .....	116
3 - Domaines d'immiscibilité .....	118
4 - Macles par pseudo-symétrie .....	118
5 - Variations des paramètres avec la composition et le degré d'ordre	118
VII - Transformations ordre-désordre. Applications .....	118
1 - Paramètre d'ordre à l'équilibre thermodynamique .....	118
2 - Chemin de mise en ordre .....	120
3 - Autres désordres dans les feldspaths .....	122
VIII - Exsolution. Applications .....	124
1 - Détermination des diagrammes T.T.T. ....	124
2 - Evaluation de la température d'équilibre thermodynamique lors d'une transformation d'exsolution .....	126
3 - Cinétique de refroidissement et aspect des cryptoperthites ...	126
4 - Cinétique de refroidissement et largeur des lamelles d'exsolution	128
IX - Conclusion .....	129
Références .....	130
 CHAPITRE 4 - MINERAL POLYMORPHISM AND ONE COMPONENT SYSTEM	
par A.B. THOMPSON .....	133 à 150
I - Mineral polymorphism in nature .....	133
II - Equilibria and the change of G with T at constant pressure .....	133
III - Equilibria and the change of G with P .....	135
IV - The change of G with T and P and the occurrence of a critical point	135
V - Free enthalpy-pressure curves for a one component systems .....	135
VI - Pressure-temperature and volume-entropy diagrams for "normal" substances and for H <sub>2</sub> O .....	138
VII - The phase rule and one component systems in nature .....	138
VIII - Exercise to calculate the Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> phase diagram .....	141
IX - Solution to & VIII .....	143
X - Use of mineral polymorphs in geobarometry-geothermometry .....	146
References .....	150
 CHAPITRE 5 - Fe-Mg CONTINUOUS CRYSTALLINE SOLUTIONS IN GARNET AND CORDIERITE AND THEIR USE IN GEOTHERMOMETRY-BAROMETRY	
par A.B. THOMPSON .....	153 à 175
I - Fe-Mg crystalline solutions are nearly ideal in many minerals ....	153
II - Projections of P-T-X relations into binary T-X, P-X and P-T diagrams	153
III - Fe-Mg relations between garnet and coedierite coexisting with Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> + Quartz .....	154
IV - Distribution coefficients and exchange potentials .....	158
V - Evaluating the exchange potentials .....	160
VI - Continuous reactions and P-T-X loops .....	160
VII - Exercise to calculate an isothermal P-X (Fe-Mg) loop .....	162
VIII - Solution to & VII .....	163
IX - The assemblage Gar+Crd+Sil+Qtz as a geothermometer and barometer.	164
X - Some further problems with Gar+Crd+Sil+Qtz thermometry-barometry.	167
XI - Which set of Gar+Crd+Sil+Qtz is the best to use ? .....	169
Appendix AFM as a model projection .....	171
References .....	171

CHAPITRE 6 - MINERAL REACTIONS AND MINERAL EQUILIBRIA AND THEIR USE IN  
GEOTHERMOMETRY, GEOBAROMETRY AND GEOHYGROMETRY  
par A.B. THOMPSON .....179 à 199

I - Some objectives and principles of mineral barometry and thermometry .....	179
II - A regional geothermometry-barometry study from Massachusetts, USA ..	180
III - Mineral reactions and mineral equilibria .....	184
IV - Exercise to evaluate reaction coefficients .....	185
V - Solution to & IV .....	186
VI - Fe-Mg continuous reactions with Bio, Gar, Crd, Sil, Qtz, H <sub>2</sub> O, Mus and Ksp .....	188
VII - Impure metamorphic fluids and isobaric T-C (Fe-Mg) diagrams .....	191
VIII - Exercise to use some P-T-X relations of continuous reactions .....	191
IX - Solution to & VIII .....	192
X - Which reactions are best to use for geothermometry and geobarometry ? .....	193
XI - Hydrated minerals and a fluid phase .....	195
XII - Continuous reactions and miscibility gaps in minerals .....	195
XIII - How much of the history of metamorphism is recorded by a rock ? ..	198
References .....	199

CHAPITRE 7- UTILISATION DES ECHANGES Fe-Mg EN GEOTHERMOMETRIE. APPLICATION  
AUX ROCHES MAFIQUES ET ULTRAMAFIQUES par J. FABRIES .....203 à 233

I - Introduction .....	203
II - Geothermométrie Olivine-Spinelle .....	204
1 - Calibration à partir des données thermodynamiques "standards" des minéraux .....	204
2 - Calibration empirique pour des paragénèses de péridotites métamorphiques .....	206
3 - Calibration de Sack (1982) .....	212
4 - Conclusions .....	216
III - Géothermométrie Olivine-Grenat .....	218
1 - Géothermomètre de O'Neill et Wood (1979) .....	218
2 - Géothermomètre de Kawasaki (1979) .....	222
IV - Géothermomètre Grenat-Clinopyroxène .....	224
1 - Géothermomètre de Råheim et Green (1974) .....	224
2 - Géothermomètre de Ganguly (1979) .....	224
3 - Géothermomètre de Saxena (1979) .....	225
4 - Géothermomètre de Ellis et Green (1979) .....	225
5 - Conclusion .....	226
Références .....	229

CHAPITRE 8 - THERMOMETRE PYROXENIQUE. QUELQUES METHODES BASEES SUR DES  
REACTIONS DE TRANSFERT par J.C. MERCIER ..... 237 à 280

I - Réactions d'équilibre .....	239
1 - Réactions d'échange .....	240
2 - Réactions de transfert .....	243
II - Constantes d'équilibre .....	246
1 - Méthodes de calcul des fractions molaires .....	247
2 - Energies d'excès .....	249
3 - Applications : systèmes CMS et MAS .....	251
4 - Applications au système CMAS .....	255
III - Les thermomètres Ca et Al des pyroxènes .....	257
1 - Evolution des techniques .....	257
2 - Thermométrie dans le système CMS .....	261
3 - Thermométrie dans le système MAS .....	265
4 - Les systèmes autres que binaires .....	267
5 - Applications .....	270
Références .....	274

	Page
CHAPITRE 9 - APPLICATIONS DES METHODES GEOTHERMOBAROMETRIQUES AUX PARA- GENESES MINERALES DES ROCHES VOLCANIQUES par R.C. MAURY et P. D'ARCO .....	283 à 310
I - Introduction .....	283
1 - Considérations générales .....	283
2 - Le problème des critères d'équilibre et des stades successifs de cristallisation .....	284
3 - Conséquences des problèmes liés à la caractérisation de l'équilibre .....	286
4 - Principaux géothermomètres couramment appliqués aux paragénèses volcaniques .....	286
II - Le géothermomètre des oxydes de fer-titane .....	287
1 - Formulations .....	287
2 - Problèmes pratiques d'application .....	294
3 - Comparaison avec d'autres géothermomètres .....	298
4 - Conclusions .....	298
III - Géobarométrie : méthodes d'estimation des pressions totales et des pressions fluides .....	300
1 - Les pressions totales .....	300
2 - Les pressions fluides .....	302
Références .....	304

I.S.B.N 2-903589-03-8